{BnF

gallica
BIBLIOTHÈQUE
NUMÉRIQUE

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1901 . Mai-Juli.

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

Cliquer ici pour accéder aux tarifs et à la licence

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

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

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

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

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

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

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

Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 2

1901

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

ANNULÉ

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE
Rue St-Dominique
PARIS
ANNULÉ

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: P. JACOBSON.

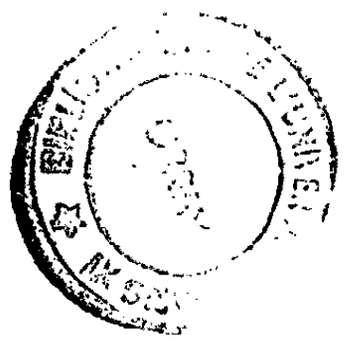
VIERUNDDREISSIGSTER JAHRGANG.
(1901)

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS XI
ORSAY

BAND II.

Protocoll der Sitzung vom 13. Mai Seite 1347.
» » » » 10. Juni » 1655.
» » » » 24. » » 1969.
» » » » 8. Juli » 2165.
» » » » 22. » » 2453.

BERLIN.
EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN
N.W. CARLSTRASSE 11.
1901.



Sitzung vom 13. Mai 1901.

Vorsitzender: Hr. J. H. van't Hoff, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass der Vorstand an die chemische Fabrik Griesheim-Elektron, anlässlich des schweren Unglücks, von welchem sie während der letzten Apriltage betroffen wurde, ein Beileidsschreiben im Namen der Deutschen chemischen Gesellschaft gerichtet hat, und legt ein Dankschreiben der genannten Fabrik vor.

Der Vorsitzende giebt sodann eine Einladung des Vereins Deutscher Chemiker zu seiner vom 29. Mai bis 1. Juni d. J. in Dresden tagenden Hauptversammlung den Mitgliedern zur Kenntniss.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Lohse, Oscar, Berlin;
Lambotte, E., Köln;
Müller, Dr. Max, Altdamm-Stettin;
Willcke, Dr. H., München;
Kapeller, Dr. G., »
Lenter, Prof. Vict., Madison;
Vermeulen, H., Groningen;
Girsewald, Frhr. Conway von, Pasewalk;
Müller, Dr. Fr., Grünau-Berlin;
Euler-Chelpin, Dr. H. von, Stockholm.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen:

Hr. Acree, Salomon Jarley, Chicago, University of Chicago (durch J. U. Nef und J. Stieglitz);
» Sieber, Dr. Wilhelm, München, Türkenstr. 52, Vorst. d. Prof. Wittstein'schen Laborat. (durch G. Schultz und G. Rohde);
» Siegel, Dr Albert, Apotheker, Stuttgart, Charlottenstr. (durch C. Häussermann und O. Stüber);
» Hissink, Dr. J., Buitenzorg, Java (durch J. G. Kramers und J. Mohr);

Hr. Henry, Th. Anderson, » Golding, Ernest, } Imperial Instit. Scientif. Departm. Research Laboratories, London SW. (durch W. R. Dunstan und H. H. Robinson);

» Langstein, Dr. med. Leo, Strassburg i. Els., Nicolausstaden 14 (durch F. Hofmeister und K. Spiro);

» Hofmann-La Roche, F., Inhab. d. chem. Fabr. G. Hofmann-La Roche & Cie., Basel (durch E. Barell und E. Greppin);

» Thevenaz, William, Freiburg (Schweiz), Assist. a. d. Universität (durch C. Graebe und A. Bistrzycki);

» Lohmann, Dr. Jul., Düsseldorf, Humboldtstr. 74 (durch P. Jacobson und R. Stelzner);

Frl. Neumann, Dr. Elsa, Berlin, Potsdamerstr. 10
Hr. Kalischer, Bruno, Berlin, Schöneberger Ufer 46 } (durch A. Rosenheim und R. Stelzner);

» Hoffmann, Konrad, Bern, Anorg. Labor. d. Universität (durch C. Friedheim und St. v. Kostanecki);

» Goldschmidt, Dr. Max, Würzburg, Hangerring 20 III (durch W. Wislicenus und J. Tafel);

» Zumbusch, Ritter Dr. Leo von, Wien III, Jacquingasse 11 (durch E. Ludwig und S. Gabriel);

» Scarlat, George, Berlin N., Schlegelstr. 5 (durch O. Ruff und M. Rohmer);

» Fussenegger, Dr. E., Dornbirn (Vorarlberg)
» Bauer, W., Erlangen, Untere Karlstr. 9
» Kopp, W., » Hauptstr. 34 III
» Schmidt, G., » Bismarckstr. 6
» Ulmer, Th., » Schubstr. 1 } (durch F. Henrich und M. Busch);

» Keller, Dr., Berlin, St. Hedwigskrankenhaus, Gr. Hamburgerstr.
» Wrede, R. A., Berlin, Thiergartenstr. 8c } (durch W. v. Loeben und F. Sachs);

» Ipsen, G. Richard, Berlin N., Artilleriestr. 7 (durch A. Stock und F. Sachs);

» Mosse, Dr. M., Berlin, Alexander Ufer 3
» Mayer, Dr. Paul, Karlsbad (Böhmen), Italien. Haus } (durch E. Salkowski und C. Neuberg);

» Umber, Dr. F., Berlin NW., Schiffbauerdamm 29 (durch E. Salkowski und A. Pinner);

» Aders, Rob. Henry, Berlin, Karlstr. 41
» Brüggemann, Fritz, Berlin NW., Am Circus 4 } (durch R. Pschorr und B. Jäckel).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

27. Jahresbericht über die Leistungen der chem. Technologie für das Jahr 1900. I. Abtheilung: Unorganischer Theil, bearbeitet von Prof. Dr. Fischer, Göttingen; Leipzig 1901.
103. Yearbook of the Royal Society, London 1901.
106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp; herausgegeben von G. Bodländer. Für 1897, Heft II, Braunschweig 1901.
1063. V. v. Richter's Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder Organische Chemie, 9. Auflage, II. Band, von Dr. Anschütz und Dr. Schröter, Bonn 1901.
1064. Lições de Estereochimica por Alvaro de Mattos, II. Auflage, Coimbra 1901.
1065. F. H. Eijdman jr., Tabellen voor het Scheikundig Onderzoek van Anorganische Stoffen, Delft 1901.
1066. *C. W. Blomstrand, Kort Lärobok i Oorganisk Kemi, Lund 1897.
1067. Ad. Mayer, Lehrbuch der Agriculturchemie, I. Theil, Heidelberg 1871.
1068. N. J. Berlin, Elementar-Lärobok i Oorganisk Kemi, bearbetad af C. W. Blomstrand, Lund 1870.
1069. H. Limpricht, Lehrbuch der organischen Chemie, Braunschweig 1862.
1070. M. V. Regnault, Cours elementaire de Chimie, 4 Bände, Paris 1851.
1071. E. Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie, 2 Bände, Berlin, 1831 und 1840.
1072. G. W. Bartoldy u. E. G. Fischer, Berthollet's Versuch einer chemischen Statik, 2 Theile, Berlin 1811.
1073. H. Kayser u. C. Runge, Ueber die Spectren der Elemente, 3., 6. u. 7. Abschnitt, Berlin 1890, 1892, 1893.
1074. A. W. Hofmann, Bericht über die Entwicklung der chem. Industrie während des letzten Jahrzehnts, III. Heft, Braunschweig 1877.

*Nr. 1066/1074 sind Geschenke von Hrn. K. Kraut, Hannover.

Der Vorsitzende: J. H. van't Hoff.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

204. J. M. Crafts: Katalyse in concentrirten Lösungen.

(Eingeg. am 16. März 1901; mitgeth. in der Sitzung am 25. März von Hrn. W. Marckwald.

Das Studium der von Säuren in verdünnten Lösungen ausgeübten katalytischen Wirkung hat zur Entdeckung einer Anzahl einfacher Beziehungen zwischen Ionendissociation, chemischer Affinität und elektrischer Leitfähigkeit geführt, und der Schluss ist allgemein angenommen, dass das wirksame Agens das Wasserstoffion ist. Der Quotient der Reactionsgeschwindigkeit durch die Concentration des Katalysators ist in verdünnten Lösungen starker Säuren nahezu »constant«, während im Falle schwacher Säuren Steigerung der Concentration über gewisse Grenzen hinaus, oder Gegenwart von Substanzen, welche die Ionendissociation zurückdrängen, die Reactionsgeschwindigkeit verringern; eine geringe Beschleunigung wurde allerdings auf Zusatz gewisser Salze beobachtet. Die meisten der der Untersuchung bis jetzt unterworfenen Reactionen gestatten nicht die Benutzung sehr concentrirter Säurelösungen, weil dann die katalytisch wirksame Substanz selbst in die Reaction unter Bildung von Nebenproducten eingeht.

Es schien von Interesse, die Hydrolyse der Sulfosäuren durch Salzsäure und andere starke Säuren einer Untersuchung zu unterziehen, weil einerseits die Reaction eine katalytische ist in dem Sinne, dass sie durch die blosse Gegenwart einer starken Säure veranlasst wird, welche in die Zusammensetzung der Endproducte nicht eingeht und auch keine Zwischenproducte in derselben handgreiflichen Weise bildet wie etwa Schwefelsäure bei der Esterification oder die nitrosen Dämpfe bei der Oxydation der schwefligen Säure, und weil andererseits die Concentration des Katalysators auf die Natur der Producte, welche stets Schwefelsäure und der betreffende Kohlenwasserstoff sind, von keinem Einflusse ist.

Die im Nachfolgenden mitgetheilten Versuchsergebnisse zeigen, dass die Geschwindigkeit der Reaction, weit davon entfernt, der Concentration des Katalysators proportional zu sein, auf das 35-Fache ihres Werthes ansteigt, wenn eine 38-procentige Salzsäure statt einer 19-procentigen angewendet wird; ein anderes bemerkenswerthes Resultat besteht darin, dass, wenn zu einer 38-procentigen Salzsäurelösung die Hälfte ihres Gewichtes an Chlorzink zugesetzt wird, die Reactionsgeschwindigkeit fast vervierfacht wird.

Es ergiebt sich also, dass gesteigerte Concentration und andere Einflüsse, welche der Tendenz zur Ionendissociation entgegenwirken,

die Geschwindigkeit der hydrolytischen Wirkung in hohem Maasse befördern; diese Thatsache legt den Schluss nahe, dass die Hydrolyse durch die Moleküle $HCl + H_2O$ und nicht durch die Wasserstoffionen verursacht wird; es sei denn, dass den wasserentziehenden Agentien, wie Salzsäure, Schwefelsäure und Zinkchlorid, irgend eine andere, vorherrschende und vorbereitende Wirkung zuzuschreiben ist.

Die Prüfung dieser letzteren Hypothese ist in Angriff genommen worden; es scheint aber, dass eine ausgedehnte Versuchsreihe zur Entscheidung erforderlich ist; dagegen genügen die in dieser vorläufigen Mittheilung beschriebenen Versuche, um einen wesentlichen Unterschied zwischen Katalyse in concentrirten und verdünnten Lösungen festzustellen.

Es ist möglich, dass die beobachteten Erscheinungen mit Katalyse nichts zu thun haben und eine andere Benennung erfordern; die Bezeichnung als Katalyse hat aber dazu gedient, so viele mysteriöse Vorgänge zu umfassen, dass sie auch denselben Zweck in unserem Falle erfüllen mag, bis, auf Grund einer grösseren Anzahl von Versuchen, eine neue Theorie der Reaction aufgestellt werden kann.

Ich theile hier die Resultate von ungefähr 150 Bestimmungen mit, die in zugeschmolzenen Röhren bei 100° ausgeführt wurden, und sehe ab von der Mittheilung einer grösseren Anzahl von Versuchen, bei denen in die Auflösungen der Sulfosäuren in Schwefelsäure Wasserdampf bei verschiedenen Temperaturen eingeleitet wurde.

Die Arbeit muss für einige Monate unterbrochen werden, und ich möchte hiermit mir dies Gebiet reserviren, bis die im Folgenden niedergelegten Projecte für weitere Versuche durchgeführt werden können und genügende Daten zur Erklärung oder wenigstens correcten Formulirung dieser interessanten Reaction gesammelt sind.

Experimenteller Theil.

Erhitzt man Metaxylolsulfosäure (1 : 3 : 4) in zugeschmolzenen Röhren auf 100° mit Salzsäurelösungen, deren Gehalt an reinem Chlorwasserstoff zwischen 43 und 13 pCt. beträgt, so erleidet sie eine Zersetzung, die mit leicht messbarer Geschwindigkeit vor sich geht; je nach der Stärke der angewandten Salzsäurelösung schwankt die Zeit, welche nöthig ist, um 10 pCt. der Sulfosäure zu zerlegen, zwischen 30 Minuten und mehr als 100 Stunden. Benzol- und Paratoluol-Sulfosäure werden bei dieser Temperatur nicht, Paraxylol-Sulfosäure nur sehr langsam zerlegt; die Sulfosäuren der höheren Homologen des Benzols reagiren bei 100° zu schnell und sind dazu in starken Salzsäurelösungen sogar bei 100° nur theilweise löslich. Aus diesen Gründen wurde die erste Reihe von Messungen mit Metaxylol-Sulfosäure, $C_8H_9.SO_3H + 2\,H_2O$, durchgeführt. Die Kry-

stalle der Säure können der Luft eine unbeschränkte Zeit lang ausgesetzt bleiben, ohne andere Veränderungen als geringe hygroskopische Gewichtsänderungen zu erleiden.

Ein Darstellungsverfahren, welches viel vortheilhafter ist als der gewöhnlich eingeschlagene Weg über das Baryumsalz, besteht in der directen Benutzung der Lösung, welche durch zweistündiges Erhitzen von zwei Theilen gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure und einem Theil des Kohlenwasserstoffes auf 100° erhalten wird. Das Reactionsproduct wird vorsichtig, behufs Vermeidung von Erwärmung, in auf 0° (oder unterhalb) abgekühlte concentrirte Salzsäure (von ungefähr 38 pCt. HCl eingegossen. Paratoluolsulfosäure, die gewöhnlichen Formen der Metaxylol- und Pseudocumol-Sulfosäuren, sowie die Sulfosäuren des Paraxylols und Mesitylens sind fast vollständig unlöslich in kalter, concentrirter Salzsäure, sodass der erhaltene, feine, krystallinische Niederschlag ohne bedeutenden Verlust mit kalter reiner Salzsäure ausgewaschen werden kann, bis jede Reaction auf Schwefelsäure verschwunden ist.

Setzt man das Product auf einer Glasplatte der Luft für ein Paar Tage aus, so entweicht die Salzsäure vollständig, und die reinen Sulfosäuren hinterbleiben in krystallisirtem Zustande mit ihrem normalen Gehalt an Krystallwasser. Das so erhaltene krystallinische Pulver ändert beim Umkrystallisiren aus reinem Wasser sein Gewicht nicht. Paratoluolsulfosäure krystallisirt mit einem, die übrigen genannten Säuren mit zwei Molekülen Wasser. Die auf diese Weise bearbeiteten Säuren schmelzen: Paratoluolsulfosäure bei 102°, Metaxylolsulfosäure (1 : 3 : 4) bei 59.8°, Paraxylolsulfosäure bei 86°, Pseudocumolsulfosäure (1 : 3 : 4 : 5) bei 111°.

Zur Ausführung der Hydrolyse: $C_8H_{10}SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + C_8H_{10}$, wurden in jedem Versuche eine gewogene Menge der Sulfosäure und eine ebenfalls gewogene Menge der Salzsäurelösung, oder der anderen, katalytisch wirkenden Substanzen in eine Glasröhre von etwa 1 cm Durchmesser eingeschlossen, welche vorher mit gewogenen Mengen des betreffenden Kohlenwasserstoffes kalibrirt wurde. Zur Verfolgung des zeitlichen Verlaufes der Reaction wurden die Röhren während ganz bestimmter Zeitintervalle erhitzt und die Höhe der Schicht des in Freiheit gesetzten Kohlenwasserstoffes gemessen. Die Löslichkeit des Kohlenwasserstoffes in der sauren Lösung in der Hitze ebenso wie bei gewöhnlicher Temperatur musste berücksichtigt und die Zeit, welche beim Erkalten zur vollständigen Ausscheidung des Kohlenwasserstoffes erforderlich war, bestimmt werden. Einige Controllbestimmungen der gebildeten Schwefelsäure wurden ebenfalls gemacht; in dieser vorläufigen Notiz ist es aber überflüssig, auf die Beschreibung der Einzelheiten der Operationen einzugehen, da sogar bedeutende Messungsfehler und Verunreinigungen

in den Sulfosäuren die Natur der Reaction, die festzustellen, die einzige Absicht dieser Mittheilung ist, zu verdecken nicht im Stande wären.

Eine ganz bestimmte und constante Temperatur wurde durch siedende reine Substanzen, Wasser und Benzol hergestellt. In dieser ersten Versuchsreihe wurden nur die Siedepunkte der beiden zuletzt genannten Substanzen unter gewöhnlichem Druck gebraucht. Die Röhren wurden stets in Berührung mit dem flüssigen Bade erhitzt, und von der Erhitzungsdauer wurde die Zeit, welche erforderlich war, damit ein in eine ähnliche Röhre eingeschlossenes Thermometer die Temperatur von 79° resp. 99° annimmt (ungefähr 3 Minuten), abgezogen. Taucht man die mit Flüssigkeit gefüllte und das Thermometer enthaltende Röhre in ein Metallrohr, welches Luft enthält und von aussen durch siedendes Wasser auf eine constante Temperatur erhitzt wird, so ist die Fortpflanzung der Wärme durch die Luftschicht zur Glasröhre so langsam, dass fast eine ganze Stunde verstreicht, bevor das Thermometer die Temperatur von 100° anzeigt.

A. Versuche mit Metaxylolsulfosäure und Salzsäure.

Die nachfolgenden Versuche No. I—XIII wurden bei der Temperatur von 99.7—100° ausgeführt. Angegeben sind die Anzahl der Stunden vom Beginn des Erhitzens an und die entsprechende eingetretene Zersetzung in Procenten. Die Letztere wurde bestimmt durch Messung der abgeschiedenen Kohlenwasserstoffschicht in einer Röhre, welche an derselben Stelle mit bekannten Mengen desselben Kohlenwasserstoffes kalibrirt wurde. Es war im Allgemeinen nöthig, einige Stunden abzuwarten, bevor der in der Hitze in der sauren Flüssigkeit gelöste Kohlenwasserstoff sich vollständig abschied, was in der Kälte der Fall zu sein schien und daran zu erkennen war, dass die in Intervallen von einer Stunde vorgenommenen Ablesungen constant blieben.

I. 10 g Metaxylolsulfosäure, $C_6H_3CH_3(1)CH_3(3)SO_3H(4) + 2H_2O$, + 75 g Salzsäure (10 pCt. HCl).

16 Stdn. — kein Xylol; 32 Stdn. 2.2 pCt; 64 Stdn. 4.3 pCt.; 104 Stdn. 5.6 pCt.; 120 Stdn. 6.5 pCt.; 136 Stdn. 8.7 pCt.; 156 Stdn. 8.7 pCt.; 172 Std. 9.4 pCt.; 212 Stdn. 10.0 pCt.

Das scheinbare Ausbleiben der Reaction während der ersten 16 Stunden ist wahrscheinlich verursacht durch die Löslichkeit der zuerst gebildeten Xylolantheile in der Säuremischung, ungefähr 0.04 g. Wenn diese Erklärung richtig ist, so muss zu allen Messungen ungefähr 1 pCt. hinzugefügt werden.

Die Thatsache, dass die Reaction mit messbarer Geschwindigkeit verläuft, bis etwa 10 pCt. der Säure zerlegt worden sind, während nachher während 40 Stunden nur weitere 0.6 pCt. hinzukommen, scheint auf

die Anwesenheit einer Verunreinigung hinzudeuten, die möglicherweise aus $C_6H_3CH_3(1)SO_3H(2)CH_3(3)$ besteht und viel leichter zerlegt wird, wogegen die reine Säure $C_6H_3CH_3(1)CH_3(3)SO_3H(4)$, welche zurückbleibt, als durch 10-procentige Salzsäure unzerlegbar zu betrachten wäre.

II. 10 g Metaxylolsulfosäure + 75 g Salzsäure (13.1 pCt. HCl). 0.43 g Xylol wurden von vornherein hinzugegeben, um die Mischung mit Xylol zu sättigen, tüchtig umgeschüttelt, die Höhe der Xylolschicht abgelesen und von allen gemachten Ablesungen abgezogen.

16 Stdn. 1.9 pCt. Xylol; 32 Stdn. 2.4 pCt.; 48 Stdn. 4 2 pCt.; 64 Stdn. 5.4 pCt.; 88 Stdn. 7.9 pCt.; 104 Stdn. 9.0 pCt.; 120 Stdn. 10.2 pCt.; 136 Stdn. 10.2 pCt.; 152 Stdn. 12 pCt.; 172 Stdn. 13.8 pCt.; 188 Stdn. 15.7 pCt.; 204 Stdn. 17.4 pCt.; 220 Stdn. 18.7 pCt. Die Versuchsreihe wurde durch Verunglücken der Röhre unterbrochen.

III. 10 g Metaxylolsulfosäure + 70 g Salzsäure (10 pCt. HCl).

In diesem, wie in allen nachfolgenden Versuchen wurde keine Correction wegen der Löslichkeit des Xylols angebracht.

4 Stdn. 1 pCt. Xylol.; 20 Stdn. 6.4 pCt.; 24 Stdn. 9 pCt.; 40 Stdn. 14.7 pCt.; 56 Stdn. 20 pCt.; 72 Stdn. 21.7 pCt.; 88 Stdn. 25.7 pCt.; 104 Stdn. 30.7 pCt.; 128 Stdn. 36.4 pCt.; 144 Stdn. 40.5 pCt.; 160 Stdn. 44.6 pCt.; 176 Stdn. 47.8 pCt.; 192 Stdn. 51.1 pCt.; 208 Stdn. 54.8 pCt.; 224 Stdn. 58.1 pCt.; 240 Stdn. 61.0 pCt.; 256 Stdn. 63.8 pCt.; 272 Stdn. 66.3 pCt.

IV. 10 g Metaxylolsulfosäure + 30 g Salzsäure (10.3 pCt. HCl) + 8.75 g H_2SO_4.

4 Stdn. 1 pCt. Xylol; 8 Stdn. 2.5 pCt.; 12 Stdn. 4 pCt.; 16 Stdn. 7 pCt.; 32 Stdn. 12.6 pCt.; 48 Stdn. 17.6 pCt.; 64 Stdn. 23.1 pCt.; 80 Stdn. 27.7 pCt.; 96 Stdn. 31.8 pCt.; 112 Stdn. 36.2 pCt.; 133 Stdn. 40.8 pCt.; 155 Stdn. 46.3 pCt.; 175 Stdn. 51.9 pCt.; 191 Stdn. 55.4 pCt.; 231 Stdn. 63.9 pCt.; 279 Stdn. 70.4 pCt.; 327 Stdn. 77 pCt.

V. 10 g Metaxylolsulfosäure + 93 g Salzsäure (19 pCt. HCl) + 37.5 g $ZnCl_2$.

4 Stdn. 3 pCt. Xylol: 8 Stdn. 13.4 pCt.; 12 Stdn. 16 pCt.; 16 Stdn. 22 pCt.; 20 Stdn. 26 pCt.; 24 Stdn. 30.9 pCt.; 28 Stdn. 31.1 pCt.; 32 Stdn. 34.8 pCt.; 36 Stdn. 38.8 pCt.; 40 Stdn. 42.3 pCt.

VI. 20 g Metaxylolsulfosäure + 90 g Salzsäure (25 pCt. HCl).

4 Stdn. 3.6 pCt. Xylol; 8 Stdn. 10 pCt.; 12 Stdn. 16 pCt.; 16 Stdn. 20.3 pCt.; 20 Stdn. 27.1 pCt.; 24 Stdn. 32 pCt.; 28 Stdn. 35.6 pCt.; 32 Stdn. 39.2 pCt.; 36 Stdn. 44.9 pCt.; 40 Stdn. 46.3 pCt.; 44 Stdn. 48.1 pCt.; 48 Stdn. 52 pCt.; 52 Stdn. 55.2 pCt.; 56 Stdn. 58 pCt.; 60 Stdn. 60.9 pCt.; 64 Stdn. 64.8 pCt.; 68 Stdn. 67.7 pCt.; 72 Stdn. 69.8 pCt.; 88 Stdn. 77.7 pCt.; 104 Stdn. 84.1 pCt.; 120 Stdn. 86.9 pCt.; 136 Stdn. 90.1 pCt.; 152 Stdn. 91.5 pCt.

VII. 10 g Metaxylolsulfosäure + 515 g Salzsäure (25 pCt. HCl).

4 Stdn. 2 pCt. Xylol; 16 Stdn. 22 pCt.; 20 Stdn. 29 pCt. Zu diesem Versuch wurde eine Glasbirne mit engem Hals aus sehr dickem Glas verwendet. Die Kalibrirung des etwas konisch zulaufenden Halses war weniger genau und die Ablesungen waren unsicherer als im Falle der Röhren.

VIII. 20 g Metaxylolsulfosäure + 70 g Salzsäure (31.4 pCt. HCl).

4 Stdn. 14.2 pCt. Xylol; 8 Stdn. 29.7 pCt.; 12 Stdn. 47.6 pCt.; 16 Stdn. 57.9 pCt.; 20 Stdn. 68.3 pCt.; 24 Stdn. 76.9 pCt.; 28 Stdn. 83.1 pCt.; 44 Stdn. 92 pCt.; 60 Stdn. 96.1 pCt.; 76 Stdn. 95.6 pCt.; 92 Stdn. 95.9 pCt.

IX. 10 g Metaxylolsulfosäure + 550 g Salzsäure (31.4 pCt. HCl).

1 Std. 6.3 pCt. Xylol; 2 Stdn. 9.4 pCt.; 6 Stdn. 20.9 pCt.; 10 Stdn. 35.2 pCt.; 14 Stdn. 44.8 pCt.; 18 Stdn. 60 pCt.

X. 20 g Metaxylolsulfosäure + 70 g Salzsäure (38.4 pCt. HCl).

4 Stdn. 34.9 pCt. Xylol; 8 Stdn. 67.7 pCt.; 12 Stdn. 83.7 pCt.; 16 Stdn. 88.7 pCt.; 48 Stdn. 91.8 pCt.; 64 Stdn. 93 pCt.; 80 Stdn. 94.5 pCt.

XI. 10 g Metaxylolsulfosäure + 38 g Salzsäure (38.4 pCt. HCl).

15 Min. — kein Xylol; 30 Min. 3 pCt.; 45 Min. 5.7 pCt.; 1 Std. 8.4 pCt.; 1½ Stdn. 14 pCt.; 2 Stdn. 18.6 pCt.; 2½ Stdn. 23.5 pCt.; 3 Stdn. 28.5 pCt.; 4 Stdn. 37.2 pCt.; 4½ Stdn. 41 pCt.; 5½ Stdn. 48.9 pCt.; 6½ Stdn. 56.5 pCt.; 7½ Stdn. 60.8 pCt.; 8½ Stdn. 66.6 pCt.; 9½ Stdn. 70.6 pCt.; 10½ Stdn. 72.1 pCt.; 11½ Stdn. 74.7 pCt.; 13½ Stdn. 79.7 pCt.; 15½ Stdn. 81 pCt.; 17½ Stdn. 82 pCt.

XII. 10 g Metaxylolsulfosäure + 39 g Salzsäure (43 pCt. HCl).

2 Stdn. 38.2 pCt. Xylol; 4 Stdn. 68.6 pCt.; 5 Stdn. 77.2 pCt.; 6 Stdn. 86.0 pCt.; 7 Stdn. 89.5 pCt.; 8 Stdn. 90.4 pCt.; 9 Stdn. 90.7 pCt.; 10 Stdn. 91 pCt.; 14 Stdn. 92.8 pCt.; 18 Stdn. 94 2 pCt.; 22 Stdn. 97.3 pCt.; 38 Stdn. 97.7 pCt.

XIII. 10 g Metaxylolsulfosäure + 38 g Salzsäure (38.4 pCt. HCl) + 17 g $ZnCl_2$.

1 Std. 28.1 pCt. Xylol; 2 Stdn. 55 pCt.; 3 Stdn. 75.9 pCt.; 4 Stdn. 86.1 pCt.; 5 Stdn. 90.3 pCt.; 6 Stdn. 92.2 pCt.; 10 Stdn. 96.4 pCt.; 14 Stdn. 97.5 pCt.; 18 Stdn. 99.8 pCt.; 34 Stdn. 99.4 pCt.

XIV. Temperatur 80.2°. 10 g Metaxylolsulfosäure + 36 g Salzsäure (38.4 pCt. HCl) + 18 g $ZnCl_2$.

4 Stdn. 6 pCt. Xylol; 8 Stdn. 15.6 pCt.; 12 Stdn. 27.9 pCt.; 16 Stdn. 38.2 pCt.; 20 Stdn. 49.6 pCt.; 24 Stdn. 57.5 pCt.; 28 Stdn. 65.3 pCt.; 32 Stdn. 72.2 pCt.

B. Versuche mit Metaxylolsulfosäure und Schwefelsäure bei 100°.

XV. 10 g Metaxylolsulfosäure + 35 g verdünnte Schwefelsäure (25 pCt. H_2SO_4) wurden während 20 Stdn. auf 100° erhitzt. Es war keine Xylolabscheidung zu beobachten.

XVI. 10 g Metaxylolsulfosäure + 112 g verdünnte Schwefelsäure (50 pCt. H_2SO_4).

4 Stdn. 4.24 pCt. Xylol; 8 Stdn. 13.9 pCt.; 12 Stdn. 21.2 pCt.; 16 Stdn. 27.8 pCt.; 20 Stdn. 34.5 pCt.; 24 Stdn. 40.6 pCt.; 28 Stdn. 44.2 pCt.; 32 Stdn. 47.8 pCt.; 36 Stdn. 52.7 pCt.; 40 Stdn. 56.3 pCt.; 44 Stdn. 59.3 pCt.; 48 Stdn. 64.2 pCt.; 52 Stdn. 66.6 pCt.; 56 Stdn. 69.6 pCt.; 60 Stdn. 71.4 pCt.; 64 Stdn. 74.4 pCt.; 68 Stdn. 76.3 pCt.; 72 Stdn. 78.1 pCt.; 76 Stdn. 79.3 pCt.; 80 Stdn.

81.7 pCt.; 96 Stdn. 85.4 pCt.; 112 Stdn. 86 pCt.; 128 Stdn. 87.2 pCt.; 144 Stdn. 88.4 pCt.; 160 Stdn. 88.4 pCt.; 176 Stdn. 88.4 pCt.

XVII. 10 g Metaxylolsulfosäure + verdünnte Schwefelsäure (75 pCt. H_2SO_4).

Schon kurze Zeit nach Beginn des Erhitzens trat die bekannte Erscheinung zwischen der Schwefelsäure und der Sulfosäure auf: eine specifisch leichtere Schicht einer zähen Flüssigkeit sammelte sich an der Oberfläche und über dieser eine kleinere Schicht von Xylol. Die zähe Flüssigkeit enthielt 5.5 pCt. Xylol aufgelöst, und der Rest hatte die angenäherte Zusammensetzung

$$H_2SO_4 + 2\,H_2O\ (= 33\ pCt.) + C_8H_{10}SO_3 + 2\,H_2O\ (= 67\ pCt.).$$

Es ist immerhin wahrscheinlicher, dass der grösste Theil des Wassers an Schwefelsäure gebunden und die Metaxylolsulfosäure hauptsächlich in wasserfreiem Zustande vorhanden ist, was auch aus ihrer Fähigkeit, Xylol aufzulösen, folgt. Diese Ansicht wird auch dadurch bestätigt, dass die krystallisirte, wasserhaltige Sulfosäure sich bei gelindem Erwärmen in 75-procentiger Schwefelsäure auflöst, und darauf bei weiterem Erhitzen sich eine zähe Flüssigkeit ausscheidet.

Diese Versuche legen den Gedanken nahe, dass alle wasserentziehenden Mittel im Stande sind, die krystallisirten wasserhaltigen Säuren in den wasserfreien Zustand überzuführen, dass die wasserfreien Säuren als solche in Lösung vorhanden sein können und, möglicher Weise, zur Hydrolyse mehr Neigung haben als die wasserhaltigen Säuren. Diese Hypothese wird jetzt einer Prüfung unterzogen.

C. Metaxylolsulfosäure, erhitzt mit Salpetersäure auf 100°.

XVIII. 10 g Metaxylolsulfosäure + gewöhnliche Salpetersäure, verdünnt mit dem gleichen Gewicht Wasser, wurden 3 Stdn. lang in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° erhitzt. Es schied sich kein Xylol aus, und nur eine geringe Menge unlöslicher Nitroproducte wurde gebildet. Der Druck der durch die Oxydationswirkung entstandenen Gase war nicht sehr bedeutend. — Salpetersäure hat also eine unvergleichlich geringere Wirkung als Salzsäure oder Schwefelsäure in derselben molekularen Concentration.

Die Beziehung zwischen der Concentration der Säurelösungen und der Geschwindigkeit der Hydrolyse.

Der beobachtete zeitliche Verlauf der Reaction wurde in allen Fällen durch Curven dargestellt, und die nachfolgende Tabelle giebt die diesen Curven entnommenen Zeiten an, welche erforderlich sind, um 5, 10, 15 u. s. w. pCt. der Sulfosäuren zu zersetzen.

Concentration der Salzsäure pCt.	Gewicht der Flüssigkeit g	Zusatz g	5 pCt.	10 pCt.	15 pCt.	20 pCt.	25 pCt.	30 pCt.	35 pCt.	40 pCt.	45 pCt.	50 pCt.	55 pCt.	60 pCt.	65 pCt.	70 pCt.	75 pCt.	80 pCt.	85 pCt.	90 pCt.	Geschwindigkeitsconstante (Zeiteinheit = 100 Stunden)
Procentische Zersetzung der Metaxylolsulfosäure durch Salzsäure bei 100°.																					
II, 13.0	75	—	55.0	118.0	182.50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.089
III, 19.0	70	—	17.0	29.0	44.00	61.0	80.0	100.0	120.00	140.5	162.0	157.0	210.0	234.0	264.0	—	—	—	—	—	0.39
IV, 19.0	80	8.75 H_2SO_4	18.0	25.0	40.00	55.0	70.5	92.0	113.00	132.0	151.5	170.0	189.0	207.0	233.0	—	—	—	—	—	0.40
		37.5 $ZnCl_2$																			1.43
V, 19.0	93	37.5 $ZnCl_2$	4.5	6.5	10.00	14.0	18.5	24.0	30.00	37.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.59
																					1.71
VI, 25.0	45	—	5.0	8.0	11.00	14.5	18.5	23.0	28.00	33.5	39.0	45.5	52.0	58.5	65.5	73.5	84.0	92.0	—	—	5.75
VIII, 31.4	35	—	—	—	4.20	5.3	6.4	7.6	9.00	10.3	11.6	13.0	14.6	16.4	18.5	20.8	23.3	25.8	29.1	35.0	5.10
IX, 31.4	550	—	0.8	2.2	3.60	5.0	6.6	8.3	10.00	11.9	13.9	15.4	16.8	18.0	—	—	—	—	—	—	14.10
X, 38.4	35	—	—	—	—	—	—	—	4.00	4.5	5.0	5.5	6.1	6.8	7.5	8.5	9.5	10.8	—	—	12.9
XI, 38.4	38	—	0.5	1.2	1.60	2.1	2.6	3.1	3.80	4.3	5.0	5.6	6.4	7.1	8.1	9.4	11.2	14.3	—	—	31.0
XII, 43.0	39	—	—	—	—	—	—	1.8	1.95	2.1	2.3	2.6	2.8	3.2	3.7	4.0	4.7	5.2	—	—	47.8
XIII, 38.4	38	19.0 $ZnCl_2$	—	—	—	0.8	0.9	1.0	1.20	1.4	1.5	1.7	2.0	2.2	2.4	2.6	2.9	3.4	—	—	8.2
																					2.1
Procentische Zersetzung der Metaxylolsulfosäure durch Erhitzen mit Salzsäure von 38.4 pCt. und 50 pCt. Zinkchlorid auf 80.2°.																					
XIV, 38.4	36	18.0 $ZnCl_2$	4.0	6.0	7.6	9.4	11.0	12.8	14.6	16.4	18.3	20.5	22.6	25.0	27.4	30.6	33.6	—	—	—	
Procentische Zersetzung der Metaxylolsulfosäure durch 50-procentige Schwefelsäure bei 100°.																					
XVI, —	35	—	4.0	6.0	8.25	11.0	14.0	17.0	20.50	24.0	29.0	33.5	38.5	44.0	50.0	57.5	65.5	76.5	94.0	—	

Die erste Verticalcolonne der Tabelle giebt die Gewichtsprocente der angewandten Salzsäure an reinem Chlorwasserstoff an; die zweite Colonne das Gewicht der verwendeten Säurelösung, zu dem in jedem Falle 10 g der krystallisirten Sulfosäure hinzugegeben wurden; die dritte giebt für den Versuch IV das hinzugefügte Gewicht an H_2SO_4 und für die Versuche V, XIII und XVI die hinzugefügten Mengen von wasserfreiem Zinkchlorid. Die darauf folgenden 18 Colonnen geben die Zeit an in Stunden und Bruchtheilen einer Stunde, welche zur Zersetzung von 5, 10, 15 pCt. der Sulfosäure erforderlich ist.

Die letzte Colonne führt die Geschwindigkeitsconstanten auf, die den Mittelwerth der aus den Versuchsdaten (nicht aus den Zahlen der Tabelle) abgeleiteten Constanten darstellen; dabei wurden die weniger genauen Messungen, welche sich auf Zersetzungen unterhalb 10 pCt. und oberhalb 80 pCt. der Sulfosäure beziehen, nicht in Rücksicht gezogen.

Zwischen den Geschwindigkeitsconstanten und der Concentration der (katalytisch?) wirkenden Salzsäure besteht nun die folgende merkwürdige Beziehung: Wenn der Procentgehalt der Salzsäure an Chlorwasserstoff sich zwischen den Grenzen von 13 pCt. und 31 pCt. bewegt, entspricht einem jeden Zusatz von 6 pCt. HCl eine Vervierfachung der Geschwindigkeitsconstante. Bei weiter steigender Concentration scheint das Anwachsen der Geschwindigkeitsconstante nicht mit dem nach dieser Regel berechneten Schritt zu halten. Dies mag aber an der Ungenauigkeit der Messungen liegen. Später zu veröffentlichende Versuche bestätigen dieses Gesetz im Falle anderer Sulfosäuren und erweitern es auf Salzsäurelösungen, die weniger als 13 pCt. HCl enthalten. Mathematisch lässt sich die gefundene Beziehung folgendermaassen formuliren: Der Logarithmus der Geschwindigkeitsconstante ist eine lineare Function des Procentgehaltes an Chlorwasserstoff.

Da die Sulfosäuren selbst eine fast ebenso grosse chemische Affinität besitzen wie Salzsäure, so üben sie wahrscheinlich selbst eine katalytische Wirkung aus, deren Zusammenhang mit der Concentration wohl ähnlich dem im Falle der Salzsäure constatirten ist. In dieser Richtung wurden bis jetzt nur zwei Versuche angestellt, die aber den soeben ausgesprochenen Gedanken bestätigen.

I. 5 g Metaxylolsulfosäure wurden in 2.5 g Wasser gelöst und auf 100° während 40 Stdn. erhitzt. Die frei gewordene Schwefelsäure betrug 1.9 pCt. Es war keine Xylolabscheidung in der Röhre zu bemerken; dagegen schied sich das Xylol beim Verdünnen mit Wasser aus.

II. 5 g Metaxylolsulfosäure wurden in 100 g Wasser gelöst und auf 100° während 40 Stdn. erhitzt. Die in Freiheit gesetzte Schwefelsäure betrug nur 0.1 pCt. In diesen Versuchen verursacht also steigende Concentration ein rasches Anwachsen der Zersetzungsgeschwindigkeit.

Im Falle der Metaxylolsulfosäure ist eine Aenderung der Lage der SO_3H-Gruppe denkbar, wenn eine solche durch katalytische Wirkung zu Stande gebracht werden kann; dies würde die Reaction compliciren, da die Neigung zur Hydrolyse grösser ist, wenn die SO_3H-Gruppe zwischen zwei Substituenten placirt ist.

Die Versuche werden auf andere Temperaturen ausgedehnt werden, und an Stelle der Messung des Volumens des gebildeten Kohlenwasserstoffs wird die mehr Zeit in Anspruch nehmende, aber darum auch genauere Methode der gravimetrischen Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure treten.

Um die Unterschiede und Aehnlichkeiten in der katalytischen Wirkungsweise von starken Säuren in concentrirten und in verdünnten Lösungen festzustellen, wird man zweckmässig Ostwald's Definitionen der Katalyse zu Grunde zu legen.

Erstens. Reactionen, welche durch katalytische Wirkung beschleunigt (oder verlangsamt) werden, verlaufen auch freiwillig, ohne Gegenwart des Katalysators. Es ist natürlich ausgeschlossen, mit Substanzen zu experimentiren, bei denen zu einer Umwandlung im Betrage eines Procentes mehrere Jahre erforderlich sind, und Schlüsse können daher im allgemeinen nur aus der Form der Reactionscurven bei messbaren Geschwindigkeiten gezogen werden. Die Regelmässigkeit, mit der die Zersetzung der Sulfosäuren ohne Erzeugung irgend welcher Nebenproducte verläuft, wird es wahrscheinlich erlauben, auch in den Fällen Beobachtungen anzustellen, wo der Process mit äusserst geringer, an die Grenze der messbaren reichenden Geschwindigkeit vor sich geht.

Zweitens. Entgegengesetzte Reactionen, die zu einem Gleichgewichte führen, müssen von der katalytisch wirkenden Substanz in gleichem Maasse beeinflusst werden. Die Hydrolyse der Sulfosäure bei Gegenwart von Schwefelsäure und Wasser würde unter diese Regel gehören, wenn die Reaction umkehrbar wäre; während aber die Zersetzung von der Schwefelsäure nur katalytisch beeinflusst wird, nimmt die Schwefelsäure bei der Synthese der Sulfosäure selbst Theil. Einige Versuche wurden angestellt, um die Grenzen jeder der Reactionen festzustellen. Während 50-procentige Schwefelsäure, wie die Tabelle zeigt, zu einer fast vollständigen Zersetzung, 88 pCt., führt, wirkt Schwefelsäure von derselben Concentration auf Xylol bei 100° so gut wie gar nicht ein. Die Hydrolyse der Sulfosäuren durch Salzsäure führt zur vollständigen Zersetzung, während der Nachweis irgend einer umgekehrten Reaction nicht gelingt.

Drittens. Die katalytische Wirkung ist in erster Annäherung der Concentration des Katalysators proportional. Der Hauptzweck dieser Abhandlung ist, den Nachweis zu erbringen,

dass diese Regel im Falle concentrirter Säuren keine Anwendung findet, und dass hier die Thatsachen der Annahme, dass die Hydrolyse durch die Wasserstoffionen verursacht wird, direct entgegengesetzt sind. In den dargelegten Versuchen wächst die Wirkung der Säure mit ihrer Concentration ähnlich wie die Spannung eines an Wasser theilweise gebundenen Gases; und der hohe Wirkungsgrad der stark concentrirten Salzsäurelösung für sich allein und besonders auf Zusatz von Chlorzink erinnert an die Activität der auf Platin oder Palladium condensirten Gase.

Ostwald discutirt die Wirkung dieser letztgenannten Metalle unter derselben Rubrik wie die den Wasserstoff-, Eisen-, Mangan-, etc. und Hydroxyl-Ionen zugeschriebene katalytische Wirkung, und stellt ihnen die Fermente und Enzyme an die Seite in der Meinung, dass die Gesetze, welche die Wirkung dieser Substanzen regeln, nicht wesentlich von denen, welche für die anorganischen Katalysatoren gelten, differiren können.

Fasst man diese Definitionen zusammen, so sieht man, dass nur Weniges in ihnen auf den Fall der Hydrolyse durch concentrirte Säuren Anwendung findet.

Die Frage der Ionendissociation bietet hier eine neue Seite. Gewöhnlich sind die der Katalyse unterworfenen Substanzen, wie Zucker oder Ester, keiner merklichen Dissociation in wässriger Lösung fähig. Die Sulfosäuren sind dagegen in verdünnten Lösungen zu fast demselben Grade dissociirt wie die stärksten Säuren.

Ueber die Dissociation von starken Säuren in concentrirter Lösung ist wenig bekannt, und, unter der Annahme, dass zur Hydrolyse nur die undissociirten Moleküle befähigt sind, könnte man das Ansteigen der Geschwindigkeit bei den concentrirten Säuren und auf Zusatz von Chlorzink auf den Rückgang in der Dissociation des der Katalyse unterworfenen Körpers zurückführen, während die Dissociation des Katalysators bis zu einem gewissen Grade fortbesteht.

Versuche bei verschiedenen Temperaturen und mit empfindlicheren Substanzen, z. B. mit Mesitylensulfosäure, welche schon bei niedrigeren Temperaturen und durch verdünnte Säuren zerlegt wird, werden uns vielleicht zur Aufklärung dieser Frage verhelfen.

Der Nutzen eines genauen Studiums des Verhaltens der verschiedenen Sulfosäuren liegt auf der Hand, denn dadurch darf man hoffen, auf Methoden zur Trennung der Kohlenwasserstoffe und der Sulfosäuren zu kommen. Verschiedene Verfasser haben solche Methoden zur Trennung von Meta- und Para-Xylol beschrieben, und ich habe im Verlaufe dieser Versuche gefunden, dass Mesitylensulfosäure durch 38-procentige Salzsäure schon innerhalb 15 Minuten bei 80° fast vollständig zerlegt wird, während Pseudocumolsulfosäure unter denselben Umständen während 5 Stdn. keine Spur von Pseudocumol

liefert. Armstrong hat diesen Unterschied zur Trennung der beiden Kohlenwasserstoffe durch Erhitzen ihrer Sulfosäuren mit Salzsäure auf 100° benutzt; die ihm in Beilstein II, 29 zugeschriebene Behauptung, dass Pseudocumolsulfosäure durch concentrirte Salzsäure bei 100° innerhalb einer Stunde keine Zersetzung erleidet, ist allerdings unrichtig. Es ist schwierig, die Reactionsgeschwindigkeit für die erste Stunde genau zu bestimmen, da Pseudocumolsulfosäure sich nur langsam bei 100° in starker Salzsäure auflöst; für die nachfolgenden Stunden sind folgende Zahlen erhalten worden:

10 g Pseudocumolsulfosäure wurden mit 35 g Salzsäure (38.4 pCt. HCl) auf 100° erhitzt.

Nach 1½ Stdn. 24.7 pCt. Pseudocumol; 2½ Stdn. 42.3 pCt.; 3½ Stdn. 61.8 pCt.; 4½ Stdn. 76.6 pCt.; 5½ Stdn. 90.5 pCt.; 6½ Stdn. 95.9 pCt.; 7½ Stdn. 101.6 pCt.; 8½ Stdn. 103.8 pCt.; 9½ Stdn. 100.3 pCt.; 10½ Stdn. 100.3 pCt.

Das unmögliche Resultat 103.8 pCt. etc. kann vielleicht dadurch erklärt werden, dass eine kleine Menge der wasserfreien Sulfosäure sich in der Kohlenwasserstoffschicht auflöst und darauf nur langsam zerlegt wird. Sämmtliche Zahlen sind daher etwas zu hoch, und ein ähnlicher Fehler, wenn auch ein sehr geringer, haftet den Versuchen mit Xylol an. Die Thatsache, dass Pseudocumolsulfosäure beim Aufbewahren einen Theil ihres Krystallwassers verliert, mag vielleicht auch zur Erklärung der erhaltenen, zu hohen Resultaten herangezogen werden. Armstrong's Beobachtungen waren zweifelsohne genau; nur werden sie falsch im Beilstein citirt. Seine Beobachtung bestand darin (diese Berichte 11, 1697), dass eine ölige Schicht sich auf Zusatz von Wasser zum Product der Reaction zwischen Schwefelsäure und Pseudocumol bildet, und dass dieses Oel durch Erhitzen mit einem gleichen Volumen gewöhnlicher Salzsäure, während einer Stunde auf 100°, nicht zerlegt wird. Die Stärke der Säuren ist nicht angegeben; die beschriebene ölige Schicht bestand aus einer Auflösung von wasserfreier Pseudocumolsulfosäure in wässriger Schwefelsäure, und das vorhanden gewesene Wasser genügte wahrscheinlich, um die Säuren so weit zu verdünnen, dass während einer Stunde bei 100° keine merkliche Zersetzung stattfand.

Der Name Katalyse wurde nur nach vielem Zögern gewählt und soll nur aussagen, dass der Verlauf der Reaction nicht durch die gewöhnlichen chemischen Kräfte der reagirenden Substanzen bestimmt zu sein scheint, oder besser, dass diese Kräfte durch ein von aussen wirkendes Agens auf eine besondere Art in Thätigkeit versetzt sind.

Massachusets Institute of Technology, Boston. 26. Febr. 1901.

205. Otto Ruff: Ueber die Oxydation der *l*-Arabonsäure und *l*-Xylonsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 22. März 1901; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Gemeinschaftlich mit den Herren Adolf Meusser und Hugo Kohn habe ich die Oxydationsversuche mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Eisensalzen, welche mir schon wiederholt den Abbau einbasischer Säuren der Zuckergruppe zu den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Zuckern ermöglicht hatten[1]), auch auf die *l*-Arabonsäure und *l*-Xylonsäure ausgedehnt.

Unser Ziel war dabei, einerseits die *l*- und *i*-Erythronsäure zu gewinnen, um die in dieser Hinsicht nach unserer Ansicht unrichtigen Litteraturangaben richtig zu stellen, und andererseits die eine der beiden, noch nicht bekannten, activen Tetrosen zu untersuchen, wie ich das schon in einer früheren Arbeit in Aussicht gestellt habe[2]).

Der Theorie zufolge sind 4 active Tetrosen möglich, von denen zwei sich von den entsprechenden Arabinosen und zwei von den entsprechenden Xylosen ableiten lassen und deren Zusammenhang aus der folgenden Zusammenstellung der Formeln der *l*-Reihe ohne Weiteres in die Augen fällt:

COH	COH	COH	COH
H.C.OH	COH	H.C.OH	COH
OH.C.H →	OH.C.H	OH.C.H →	OH.C.H
OH.C.H	OH.C.H	H.C.OH	H.C.OH
CH_2.OH	CH_2.OH	CH_2.OH	CH_2.OH
l-Arabinose	*l*-Erythrose	*l*-Xylose	unbekannt (*l*-Threose)

Die beiden Erythrosen sind bekannt, ebenso auch die *d*-Erythronsäure, nicht bekannt sind die *l*-Erythronsäure und die beiden Tetrosen, welche sich von den Xylosen ableiten.

Die Oxydation der *l*-Arabonsäure lieferte uns, wie vorauszusehen war, die von Wohl[3]) beschriebene *l*-Erythrose, welche zur Reindarstellung zunächst als Benzylphenylhydrazon isolirt wurde. Dasselbe verhält sich in allen Punkten, abgesehen von der Drehungsrichtung, wie das früher von mir dargestellte Derivat der *l*-Reihe. Durch Spaltung des Hydrazons mit Formaldehyd erhielten wir die reine *l*-Erythrose als wasserhellen dicken Syrup. Phenylhydrazin bildet mit demselben schon in der Kälte das Osazon und durch Oxydation

[1]) Diese Berichte 31, 1573 [1898]; 32, 3672 [1899]; 33, 1798 [1900].
[2]) Diese Berichte 32, 3674 [1899]. [3]) Diese Berichte 32, 3666 [1899].

mit Brom erhält man die *l*-Erythronsäure, welche ebenso wie diejenige der *d*-Reihe, ein gut krystallisirendes Brucin- und Strychnin-Salz, sowie ein Phenylhydrazid und ein krystallisirtes Lacton giebt.

Um auch die Eigenschaften der inactiven Erythrose und deren Derivate kennen zu lernen, oxydirten wir in analoger Weise ein Gemenge von *d*- und *l*-arabonsaurem Calcium. Bei unserem Versuche, den gebildeten Zucker auch hier als Benzylphenylhydrazon zu isoliren, erhielten wir aber zu unserer Ueberraschung nicht eine racemische Verbindung der beiden Benzylphenylhydrazone, sondern jedes der beiden optischen Isomeren liess sich durch Impfen aus der Benzollösung getrennt herauskrystallisiren — eine Erscheinung, auf die ich im experimentellen Theil der Arbeit nochmals zurückkommen werde.

Zur Darstellung des Osazons und der Säure, die sich von dem inactiven Zucker ableiten, wurde deshalb ein Gemisch aus gleichen Theilen der activen Benzylphenylhydrazone verwendet; dieses wurde mit Formaldehyd gespalten, worauf der entstandene inactive Zucker in der üblichen Weise in diese Verbindungen übergeführt wurde.

Das inactive Osazon ist wahrscheinlich als racemische Verbindung zu betrachten. Es zeigte denselben Schmelzpunkt wie die Componenten: 164° (corr.). Die Osazone, welche Fischer und Tafel aus dem Oxydationsproducte des Erythrits[1]) und dem Condensationsproducte des Glykolaldehyds[2]) erhalten haben, schmolzen bei 167° (uncorr.). Da aber die Löslichkeitsverhältnisse und die sonstigen Eigenschaften der Osazone ziemlich übereinstimmen, so dürfte an deren Identität kaum zu zweifeln sein.

Ob bei den vereinigten Säuren Racemie vorliegt, liess sich nicht entscheiden. Das Lacton der inactiven Form krystallisirte aus einer alkoholischen Lösung in Prismen fast quantitativ heraus, der Schmelzpunkt sank gegenüber dem der activen Componenten von 103° auf 89—90°.

Die Beziehungen des natürlichen *i*-Erythrits zu den Erythronsäuren habe ich durch dessen Synthese seiner Zeit[3]) klargestellt, und es ist deshalb nach den Erfahrungen, die bei der Oxydation anderer *i*-Alkohole gemacht worden sind, zu erwarten, dass bei richtig geleiteter Oxydation des *i*-Erythrits auch racemische Erythronsäure entstehen muss. Somit sollten die von Sell[4]) und von Lamparter[5]) durch Oxydation von *i*-Erythrit erhaltenen Säuren, sofern die analytischen Daten dieser Forscher richtig sind, mit der unsrigen iden-

[1]) Diese Berichte 20, 1090 [1887]. [2]) Diese Berichte 25, 2553 [1892].
[3]) Diese Berichte 32, 3677 [1899]. [4]) Zeitschr. f. Chem. 1866, 12.
[5]) Ann. d. Chem. 134, 260.

tisch sein; dem ist aber nicht so. Die von uns dargestellte Säure krystallisirt als Lacton in derben Prismen, bildet kein schwer lösliches Calcium- und Baryum-Salz, kein schwer lösliches basisches Bleisalz und zeigte nicht das geringste Reductionsvermögen. Daraus geht hervor, dass in den von Sell und Lamparter dargestellten Säuren — Erythroglucinsäure, Erythritsäure — zum mindesten keine reine *i*-Erythronsäure vorliegt, sondern wir nehmen auf Grund meiner Untersuchungen über Oxygluconsäure[1]) an, dass die Hauptmenge der erwähnten Säuren *i*-Erythronsäure ist, und dass das beobachtete Reductionsvermögen und die Bildung basischer Salze auf die Verunreinigung mit einer Ketosäure zurückzuführen sind.

Ganz Aehnliches gilt von der durch Iwig und Hecht[2]) dargestellten Erythritsäure, welche bei der Oxydation von Mannit mit Kaliumpermanganat entsteht und ihren Entdeckern zufolge mit der von Lamparter erhaltenen Säure identisch ist.

Bei der Untersuchung der *d*- und *l*-Erythrose hatten wir infolge der schlechten Ausbeuten an Zucker (s. u.) schon sehr mit Materialschwierigkeiten zu kämpfen; aber dies war in noch viel höherem Maasse der Fall, als wir die Oxydation der *l*-Xylonsäure unternahmen. Wir konnten infolge dessen unsere Untersuchung nicht zu dem Abschluss bringen, der uns wohl erwünscht gewesen wäre, nämlich bis zur völligen Charakterisirung des gebildeten Zuckers in seinen Derivaten; doch bilden unsere Resultate immerhin eine Bestätigung der theoretisch vorausgesehenen Beziehungen und scheinen uns darum einer Mittheilung wohl werth.

Bei dem Abbau des *l*-xylonsauren Calciums, welches wir aus der freien Säure durch Kochen mit Calciumcarbonat, Eindampfen im Vacuum und Durchkneten mit Alkohol in krystallinischem Zustand erhielten, gewannen wir einen Zuckersyrup, welcher uns mit Benzylphenylhydrazin ein gut krystallisirendes Hydrazon lieferte.

Durch Reduction des Zuckers mit Natriumamalgam gelangten wir zu dem von Maquenne inzwischen, gleichfalls durch Abbau der *l*-Xylose, gewonnenen *l*-Erythrit[3]). Nach Uebereinkunft mit Hrn. Maquenne nennen wir den neuen Zucker Threose[4]) und zwar *l*-Threose, weil er von der *l*-Xylose stammt; derselbe giebt in Uebereinstimmung mit der Theorie ein Osazon, welches mit dem *d*-Erythroseosazon identisch ist; wir schliessen dies aus der Thatsache, dass ein Gemenge beider Osazone den Schmelzpunkt eines jeden derselben nicht wesentlich ändert.

---

[1]) Diese Berichte 32, 2269 [1899]. [2]) Diese Berichte 19, 471, 1561 [1886].

[3]) Compt. rend. 130, 1402 [1900].

[4]) Der Name ist nach Fischer's Vorgang einfach durch Umstellung des Wortes »Erythrose« gebildet worden.

Die entsprechende *l*-Threonsäure in krystallinischem Zustande oder als krystallisirtes Salz zu isoliren, ist uns bislang jedoch nicht geglückt.

So liegt denn das wesentliche Ergebniss dieser Untersuchung in der Erkenntniss, dass der Abbau der einbasischen Säuren der Zuckergruppe mit weniger als 6 Kohlenstoffatomen durch Oxydation erheblich schlechtere Ausbeuten an dem nächst niederen Zucker liefert, indem dieser offenbar in viel höherem Maasse weiterer Oxydation anheimfällt, während entsprechend grössere Mengen des als Ausgangsmaterial dienenden Salzes unangegriffen bleiben.

Einen Einfluss des Lichtes auf die Menge des gebildeten Zuckers konnten wir nicht constatiren.

Experimentelles.

Abbau der *l*-Arabinose.

(Gemeinschaftlich mit Hrn. Meusser.)

Die von uns benutzte *l*-Arabinose stellten wir uns nach der Vorschrift von Kiliani[1]) aus Kirschgummi her. Wir erhielten aus fünf verschiedenen Qualitäten durchschnittlich 10 pCt. vom Gewicht des Gummis an Arabinose. Das *l*-arabonsaure Calcium versuchten wir zuerst nach der von Tollens empfohlenen Vorschrift darzustellen, nach welcher man vor dem Bromzusatz die berechnete Menge Calciumcarbonat zugiebt und danach das gebildete Calciumsalz mit Alkohol fällt; doch erhielten wir so nur 60 pCt. der Theorie von arabonsaurem Calcium, während Kiliani's Verfahren mit den kleinen, von mir angegebenen Abänderungen[2]) nahezu quantitative Ausbeuten liefert.

Die Oxydation des Salzes zur *l*-Erythrose führten wir genau nach der von mir für die *d*-Erythrose gegebenen Vorschrift aus, indem wir auf jedes Molekül Arabonsäure die 1½ Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Wasserstoffsuperoxyd verwendeten[3]). Die durch das Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung angezeigte Menge gebildeten Zuckers entsprach ca. 10 pCt. des angewandten arabonsauren Calciums.

Benzylphenylhydrazon der *l*-Erythrose.

Wir erhielten es genau so, wie dasjenige der *d*-Erythrose in Form feiner, weisser, scharf zugespitzter Nadeln. Die Ausbeute betrug 14 pCt. des angewendeten arabonsauren Calciums. Das bei 60° im Vacuum getrocknete Hydrazon schmilzt bei 105° (corr.), während ich für dasjenige der *d*-Reihe 105.5° gefunden hatte.

---

[1]) Diese Berichte 19, 3029 [1886].

[2]) Ebendaselbst 32, 2273 [1899]. [3]) Ebendaselbst 32, 3674 [1899].

0.2212 g Sbst.: 17.5 ccm N (16°, 768 mm).

$C_{17}H_{20}N_2O_3$. Ber. N 9.33. Gef. N 9.33.

Eine Bestimmung der Drehung des polarisirten Lichtes ergab

$$\alpha_D = +1.42^0$$

(p = 5.318, d = 0.8137 in 95-procentigem Alkohol),

also

$$[\alpha]_D^{20} = +32.8^0.$$

Für das *d*-Erythrosebenzylphenylhydrazon bestimmte ich die Drehung zu — 32°.

d + *l*-Erythrosebenzylphenylhydrazon.

Gleiche Mengen von *d*- und *l*-arabonsaurem Calcium wurden zusammen wie oben oxydirt und der gebildete Zucker in der üblichen Weise isolirt; dann gaben wir die berechnete Menge Benzylphenylhydrazin zu dessen alkoholischer Lösung, dampften diese im Vacuum ein und nahmen den Rückstand mit heissem Benzol auf; trotz vorsichtigem Zusatz von Ligroïn liess sich aber keine Krystallisation erhalten. Als wir aber einige Krystalle des *d*-Benzylphenylhydrazons zusetzten, begann die Krystallisation sofort, und es schieden sich im Ganzen 3.5 g des *d*-Hydrazons ab, das nach dem Umkrystallisiren bei 105—106° schmolz. Aus der Mutterlauge liess sich durch Anregen mit *l*-Benzylphenylhydrazon auch dieses zum Krystallisiren bringen und wurde in annähernd derselben Quantität erhalten. Dass hier wirklich die betreffenden Hydrazone rein vorlagen, ergaben Bestimmungen der optischen Drehungsrichtung.

Löslichkeitsversuche, die wir mit *l*-Erythrosebenzylphenylhydrazon und einem innigen Gemisch gleicher Mengen *d*- und *l*-Hydrazon anstellten, ergaben folgende Werthe:

In 18 Stunden lösten sich bei 19° in 100 ccm 20-procentigem Alkohol 0.158 g *l*-Benzylphenylhydrazon und 0.329 g *d* + *l*-Benzylphenylhydrazon.

Diese Löslichkeitsverhältnisse weisen darauf hin, dass bei 19° jeder der beiden Componenten das Lösungsmittel so absättigt, als ob er allein vorhanden wäre.

Das getrennte Krystallisiren von optisch-activen Substanzen aus ihrer inactiven Lösung ist schon öfter beobachtet worden, sobald gewisse Temperaturgrenzen inne gehalten wurden. Ein bekanntes Beispiel dafür bildet das Natrium-Ammonium-Salz der Traubensäure. Eine ähnliche Beobachtung machte E. Fischer[1]) an dem Methylmannosid. Bei etwas höheren Temperaturen kann auch die racemische Form in beiden genannten Fällen durch Krystallisation erhalten werden. Hier scheint aber eine racemische Form nicht zu existiren; wenigstens ist es uns nicht geglückt, eine gemeinsame Krystallisation beider

[1]) Diese Berichte 29, 2929 [1896].

Componenten mit höherem Schmelzpunkte zu erhalten als dem, welchen eine innige Mischung gleicher Theile derselben zeigte und welcher immer tiefer lag, bei 83° (corr.), als derjenige der einzelnen activen Substanzen 104° (corr.).

l-Erythrose und *d*-*l*-Erythrose.

Zur Gewinnung der reinen Zucker haben wir das *l*-Benzylphenylhydrazon und ein Gemenge aus gleichen Theilen *d*- und *l*-Hydrazon mit Hülfe von Formaldehyd durch Erhitzen im Wasserbade gespalten [1]).

Wir erhielten farblose Syrupe, die Fehling'sche Lösung langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen stark reducirten. Leider vermochten wir trotz aller Versuche, wie Trocknen im Vacuum über Phosphorpentoxyd bei 40° und Abkühlen durch flüssige Luft die farblosen Syrupe nicht zum Krystallisiren zu bringen.

Eine Bestimmung der Drehung des polarisirten Lichts an dem scharf getrockneten Syrup der *l*-Erythrose in wässriger Lösung ergab $\alpha_D^{20} = +0.13^0$ nach 10 Minuten und $+1.13^0$ nach 3 Tagen (p = 5.2%, d = 1.0153), also Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{20} = +2.40^0$, Enddrehung $[\alpha]_D^{20} = +21.5^0$. Wohl fand die specifische Enddrehung der *l*-Erythrose, die er durch Spaltung der Acetamidverbindung bestimmte und auf Tetrose umrechnete, zu +32.7°, ich fand diejenige der *d*-Erythrose zu −14.5°.

Worauf die Verschiedenheit in den beobachteten Drehungswerthen zurückzuführen ist, konnten wir nicht entscheiden, doch halten wir es nicht für ausgeschlossen, dass sie bei den nach unserem Verfahren bereiteten Zuckern durch die Gegenwart geringer Mengen Formaldehyd verursacht wird — eine Ansicht, die dadurch gestützt wird, dass erst bei öfterem Eindampfen der Zuckerlösung am Wasserbad der Zucker obigen Werth annimmt, während die zuerst zu beobachtende Drehung näher bei dem von mir für die *d*-Erythrose ermittelten Werthe liegt.

l-Erythroseosazon.

Durch 24-stündiges Digeriren einer Lösung des *l*-Zuckers mit der berechneten Menge Phenylhydrazin bei 35° erhält man das Osazon in gelben Nadeln, denen noch etwas Harz anhaftet. Sie lassen sich durch Umkrystallisiren erst aus Wasser, dann aus Benzol rein erhalten und schmelzen, wenn sorgfältig getrocknet, bei 164° (corr.).

d-*l*-Erythroseosazon.

In gleicher Weise aus *d*-*l*-Erythrosesyrup dargestellt, zeigte es den gleichen Schmelzpunkt wie das vorige Osazon: 164° (corr.).

[1]) Diese Berichte 32, 3234 [1899].

Es löst sich sehr schwer in Wasser, ist löslich in Aether und heissem Benzol, sehr leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig. Da die Eigenschaften dieses Osazones denjenigen der activen Osazone so durchaus analog sind, und da wir bei den letzteren keine Drehung des polarisirten Lichtes wahrnehmen konnten, auch an Gemengen der Osazone keine erheblichen Schmelzpunktsdifferenzen constatiren konnten, so halten wir es für wahrscheinlich, dass bei der Osazonbildung der activen Erythrosen Racemisirung eintritt. Jedenfalls können die Osazone der Tetrosen nicht zu deren Charakterisirung herangezogen werden.

l-Erythronsäure.

Der aus 50 g *l*-arabonsaurem Calcium erhaltene Roherythrosesyrup wurde in 50 ccm Wasser gelöst und allmählich mit 15 g Brom versetzt. Nach 12 Stunden wurde das Brom weggekocht; die Flüssigkeit wurde, sobald sie beim Kochen farblos geworden war, durch Einwerfen von Eisstückchen rasch abgekühlt. Der grössere Theil des gebildeten Bromwasserstoffs wurde mit aufgeschlämmtem Bleicarbonat und der Rest mit Silberoxyd entfernt. (Da die kleinsten Mengen von Alkalien im Bleicarbonat eine Ausbeute an Erythronsäure illusorisch machen, so ist es der schwierigen Darstellung alkalifreien Bleicarbonats halber bei kleineren Mengen vortheilhafter, nur Silberoxyd zu verwenden.) Die gelösten Metalle wurden durch Schwefelwasserstoff gefällt und die Lösung der Säure im Vacuum eingedampft. Der zurückbleibende Syrup wurde wieder in 50 ccm Wasser gelöst, auf dem Wasserbade erhitzt und so lange mit Brucin versetzt, bis die Lösung dauernd alkalisch reagirte und durch schwarze Flocken getrübt war. Nach dem Abkühlen wurde das überschüssige Brucin durch Ausschütteln mit Chloroform entfernt und die Lösung des Brucinsalzes auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft. Gewöhnlich krystallisirte dieser nach einigem Stehen von selbst und konnte durch Absaugen und Waschen mit wenig Alkohol von den anhängenden Verunreinigungen getrennt werden. Vortheilhafter ist es aber, weil gleich ein sehr reines Product erhalten wird, den Syrup mit wenig Wasser zu verdünnen und mit heissem, absolutem Alkohol zu vermischen. Der Alkoholzusatz bewirkt sofort die flockige Abscheidung anorganischer Salze. Giebt man noch wenig Thierkohle zu und schüttelt kräftig durch, so geht die Filtration sehr leicht von statten, und man erhält eine schwach gelb gefärbte Lösung. Die Krystallisation kann durch Anregen mit etwas Rohsalz hervorgerufen und durch öfteres Reiben mit einem Glasstabe beschleunigt werden. Das Salz setzt sich in weissen, hübschen Prismen ziemlich fest an die Wandungen des Gefässes an. Versetzt man die Mutterlauge nochmals mit Aether und filtrirt von den aus-

geschiedenen Flocken sofort ab, so erzielt man eine zweite Krystallisation von sehr reinem Product.

Das bei 70° im Vacuum getrocknete Brucinsalz zersetzt sich bei 212°. Es löst sich sehr leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, wenig in absolutem Alkohol, nicht in Chloroform, Aether und Aceton.

0.1576 g Sbst.: 7 ccm N (17°, 762 mm).

$C_{23}H_{26}N_2O_4.C_4H_8O_5$. Ber. N 5.29. Gef. N 5.20.

Die Bestimmung der Drehung des polarisirten Lichtes ergab:

$$a_D^{20} = -28.3^0 \ (p = 8.99;\ d = 1.028) \text{ und}$$

$$a_D^{20} = -11.5^0 \ (p = 4.07;\ d = 1.001),$$

also

$$1)\ [\alpha]_D^{20} = -30.7^0 \text{ und } 2)\ [\alpha]_D^{20} = -28.4^0.$$

Für die Brucinsalze optisch inactiver Säuren ist $[\alpha]_D^{20} = -34^0$[1]).
Für das Salz der *d*-Erythronsäure fand ich früher $[\alpha]_D^{20} = -23^0$.

l-Erythronsäure-lacton.

Die freie Säure erhält man in Lösung durch Zerlegen des Brucinsalzes mit Barythydrat, Entfernen des Brucins mit Chloroform und des Baryums mit Schwefelsäure. Sie dreht stark rechts.

Beim Eindampfen dieser Lösung im Vacuum sowohl als auch auf dem Wasserbade verbleibt ein Syrup, der nach dem Erkalten zu einer harten Krystallmasse erstarrt.

Sie wurde auf Thon gestrichen und nach völligem Trocknen aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Das Lacton erschien dann wieder in farblosen derben Prismen vom Schmp. 104° (corr.).

Die Drehung des polarisirten Lichtes in wässriger Lösung betrug

$$a_D^{20} = +2.01^0 \ (p = 2.78;\ d = 1.0098),$$

also

$$[\alpha]_D^{20} = +71.74^0$$

und blieb constant. Für das optische Isomere hatte ich

$$[\alpha]_D^{20} = -73.3^0$$

bestimmt.

l-Erythronsäure-phenylhydrazid,

entsteht beim Erhitzen der Säure mit der berechneten Menge Phenylhydrazin auf dem Wasserbade nach 1½ Stunden. Die Lösung wird verdampft und der Rückstand mit Essigester ausgezogen. Daraus krystallisirt das Hydrazid in Drusen farbloser, länglicher Blättchen vom Schmp. 127° (corr.).

[1]) Tykociner, Rec. d. trav. chim. Pays-Bas 1, 148.

d-l-Erythronsäurelacton.

Genau gleiche Mengen *d*- und *l*-Lacton wurden vereinigt und in wenig absolutem Alkohol gelöst. Auf Zusatz von Essigester krystallisirte das Lacton nach dem Umschütteln in Prismen fast quantitativ heraus. Es schmolz bei 89—90° (corr.).

Wir müssen es unentschieden lassen, ob hier ein Gemisch oder Racemie vorliegt, da uns zu dieser Untersuchung nicht hinreichend Material zur Verfügung stand.

Abbau der *l*-Xylose (gemeinschaftlich mit Hrn. Kohn).

Die nöthige Xylose bereiteten wir nach den Angaben von Schulze und Tollens aus Weizenstroh[1]), ohne jedoch den Zucker zu isoliren. Wir oxydirten die durch Hydrolyse des vorher macerirten Häcksels erhaltene und mit Fehling'scher Lösung titrirte Zuckerlösung mit überschüssigem Brom, neutralisirten den entstandenen Bromwasserstoff und die *l*-Xylonsäure durch Kochen mit Cadmiumcarbonat und dampften das Filtrat auf dem Wasserbade ein, bis das von Bertrand beschriebene Salz $(C_5H_9O_6)_2Cd + CdBr_2 + H_2O$ auskrystallisirte, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde.

Dieses Salz diente uns als Ausgangsmaterial für unsere Versuche, indem wir es durch Fällen mit Schwefelwasserstoff, Behandeln mit Bleicarbonat und Silberoxyd und Kochen mit Calciumcarbonat in *l*-xylonsaures Calcium überführten und dessen Lösung direct zur Oxydation mit Wasserstoffsuperoxydlösung in Gegenwart von Ferriacetat verwendeten.

Wir gebrauchten zur Oxydation auf 1 Mol. Xylonsäure so viel Wasserstoffsuperoxydlösung als 1¼ Mol. activem Sauerstoff entsprach und führten die Reaction bei 0° aus, arbeiteten aber im Uebrigen zur Herstellung der Roh-Threose genau so, wie ich das seiner Zeit für die *d*-Erythrose angegeben habe (l. c.).

Die Ausbeute betrug im günstigsten Falle 12 pCt. der in Arbeit genommenen Xylose.

l-Threosebenzylphenylhydrazon.

Zu der alkoholischen Rohzuckerlösung wurde die berechnete Menge Benzylphenylhydrazin gesetzt, worauf sich nach 10 Minuten langem Stehen eine geringe Menge eines gelben Körpers abschied, der nach seinen Eigenschaften und seinem Schmp. (197°) als das Benzylphenylosazon des Glyoxals anzusehen ist. Dieses wurde abfiltrirt und die Flüssigkeit im Vacuum bei 90° eingedampft. Der Rückstand wurde mit Benzol ausgekocht und bis zur bleibenden Trübung mit Ligroïn versetzt; nach einigen Tagen wurde von der aus-

[1]) Ann. d. Chem. 271, 40.

geschiedenen harzigen Masse abfiltrirt, und nun begann nach einigen Wochen die Krystallisation des gesuchten Hydrazons, die sehr langsam fortschritt. Die Ausbeute aus 30 g Cadmiumsalz betrug stets nur Bruchtheile eines Gramms. Dasselbe schmolz, über Phosphorpentoxyd bei 60° im Vacuum getrocknet und zweimal aus Benzol umkrystallisirt, bei 194.5° (corr.).

0.0772 g Subst.: 6.1 ccm N (19°, 757.5 mm).

$C_{17}H_{20}N_2O_3$. Ber. N 9.33. Gef. N 9.11.

Osazon aus *l*-Threose.

Zur Gewinnung des Osazons wurde eine wässrige Lösung des Rohzuckers mit 3 Mol. Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung versetzt. Nach 5-stündigem Stehen bei 15° schieden sich geringe Mengen eines Körpers aus, der bei 164° schmolz und sich als das gesuchte Osazon herausstellte. Von diesem wurde abfiltrirt; das Filtrat wurde bei 30° 40 Stunden stehen gelassen, wobei sich in reichlicher Menge eine voluminöse harzige Masse bildete; dieselbe wurde in Benzol gelöst und mit Ligroïn gefällt. Wir erhielten so ein noch ziemlich unreines Osazon (ca. 40 pCt. des angewendeten Zuckers), welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol scharf bei 162° (corr.) schmolz, während ich für das Osazon der *d*-Erythrose, welches mit diesem der Theorie zufolge identisch sein musste, 164° (corr.) gefunden hatte. Der Schmelzpunkt wurde durch Vermischen beider Osazone nicht wesentlich verändert, sodass wir nicht anstehen, dieselben für identisch zu halten. Beim Aufbewahren ändert sich der Schmelzpunkt dieser Osazone sehr rasch; dieselben müssen deshalb sofort nach der Bereitung zur Bestimmung des Schmelzpunkts verwendet werden.

0.0882 g Sbst.: 14.1 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{16}H_{18}N_4O_2$. Ber. N 18.79. Gef. N 18.52.

Reduction der *l*-Threose zum *l*-Erythrit.

Die Reduction des Zuckers wurde in derselben Weise mit Natriumamalgam durchgeführt, wie ich dies bei der Darstellung des *d*-Erythrits aus der *d*-Erythrose beschrieben habe[1]).

Da der gebildete *l*-Erythrit aus der absolut alkoholischen Lösung ohne Weiteres nicht krystallisirte, wurde dieselbe nach der Vorschrift von E. Fischer für die Darstellung des *i*-Benzalerythrits[2]) kalt mit Salzsäure gesättigt und dann mit etwas überschüssigem Benzaldehyd geschüttelt. Dabei bildete sich sofort das weisse Acetal, dessen Ausbeute aus 3 g Zucker 2.3 g betrug. Dasselbe schmolz nach mehrfachem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 204—205°.

[1]) Diese Berichte 32, 3677 [1899]. [2]) Ebendaselbst 27, 1535 [1894].

0.1786 g Sbst.: 0.0989 g H_2O, 0.4685 g CO_2.

$C_{18}H_{18}O_4$. Ber. C 72.44, H 6.09.

Gef. » 71.55, » 6.19.

Die Isolirung dieser Benzalverbindung, sowie deren Verseifung zum *l*-Erythrit hat während unserer Untersuchung bereits Maquenne[1]) veröffentlicht. Wir können uns deshalb darauf beschränken, die Richtigkeit von dessen Angaben bezüglich dieser Verbindungen völlig zu bestätigen.

Gemeinschaftlich mit Hrn. Kohn habe ich auch den Abbau der Rhamnose mit Erfolg unternommen, und hoffe, binnen kurzem die Resultate unserer Bemühungen hier mittheilen zu können.

206. Herrmann Itzig: Ueber die Einwirkung von Molybdaten und Wolframaten auf die specifische Drehung von weinsauren Salzen.

[Aus dem Laboratorium der Academie Münster i/W.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 22. April von Hrn. H. Itzig.)

Auf den ausserordentlichen drehungssteigernden Einfluss, den Lösungen von Molybdaten und Wolframaten auf Weinsäure ausüben, hat zuerst Gernez[2]) in einer Reihe von Abhandlungen hingewiesen. Er stellte fest, dass bei Zusatz eines dieser Salze die spec. Drehung der Weinsäure bis zu einem Maximalpunkt stieg, um bei stärkerem Salzzusatz zu fallen. Derartige Maxima zeigten sich bei einfachen molekularen Verhältnissen. Ein Maximum der Drehung trat immer dann ein, wie später Rosenheim und Itzig[3]) gezeigt haben, wenn auf ein zweiwerthiges Weinsäureion zwei einwerthige Alkaliionen in Lösung vorhanden waren. Ganz allgemein zeigte sich, dass saure Salze von bedeutend stärkerer Wirkung waren als neutrale, und zwar übereinstimmend bei den Molybdaten und Wolframaten.

In der vorliegenden Arbeit ist das Verhalten saurer und neutraler Tartrate hinsichtlich de. Steigerung der spec. Drehung, die bei Zusatz der erwähnten Salzlösungen eintritt, untersucht worden.

Es wurde bei allen Versuchen in folgender Weise gearbeitet. Bestimmte Mengen der zu untersuchenden Tartratlösungen von bekanntem Gehalt wurden mit steigenden Mengen der betreffenden

[1]) Compt. Rend. 130, 1402 [1900].

[2]) Gernez, Compt. rend. 104, 105, 106, 108.

[3]) Rosenheim und Itzig, diese Berichte 33, 707—718 [1900].

Molybdat- und Wolframat-Lösung, deren Wirkungswerth gleichfalls bekannt war, versetzt und mit Wasser auf 25 ccm aufgefüllt. Die abgelesenen Winkel beziehen sich auf die bei den einzelnen Versuchen angegebenen Temperaturen und eine Röhrenlänge von 220 mm. Es wurde mit dem Laurent'schen Halbschattenapparat unter Benutzung von Natriumlicht gearbeitet. In den folgenden Tabellen ist unter I das angewendete Volum der Tartratlösung, unter II das Volumen der Wolframat- (resp. Molybdat-)-Lösung bezeichnet, α_D giebt den direct abgelesenen Winkel, $[\alpha]_D$, die hieraus berechnete spec. Drehung an, c bezeichnet den Gehalt an Weinsäure, $C_4H_6O_6$, in 100 ccm der verdünnten Lösung.

Tabelle I.

Einfluss von neutralem Natriummolybdat auf Natriumbitartratlösung.

I. 100 ccm = 4.8560 g $NaHC_4H_4O_6 + H_2O$.
II. 100 ccm = 14.888 g Na_2MoO_4.
c = 1.5335 g $C_4H_6O_6$, t = 16°.

I ccm	II ccm	α_D	$[\alpha]_D$
10	1	5° 24′	160.1
10	1.8	7° 28′	221.9
10	2	7° 28′	221.3
10	5	7° 26′	220.3
10	10	6° 56′	205.5

Das Maximum ist erreicht bei folgendem Molekularverhältniss: 1 Mol. $NaHC_4H_4O_6$: $^1/_2$ Mol. Na_2MoO_4 $[\alpha]_D$ = 221.3. Das Maximum ist auch in diesem Falle erreicht, wenn 2 Natriumionen und 1 Weinsäureion zusammentreffen. Ein Vergleich mit dem von Gernez beobachteten Maximalpunkt $[\alpha]_D$ = 517, der bei Zusatz von 1 Mol. Na_2MoO_4 zu 1 Mol. Weinsäure auftrat, zeigt, dass in der hier vorliegenden Combination noch nicht ein halb so grosser Werth der spec. Drehung erreicht wird. Wahrscheinlich vollzieht sich in der Lösung folgende Reaction:

$$2\,NaHC_4H_4O_6 + Na_2MoO_4 = Na_2(MoO_3)C_4H_4O_6 + Na_2C_4H_4O_6 + H_2O.$$

Dagegen wird in dem letzteren Falle die ganze Weinsäure in das stark drehende Molybdäntartrat übergeführt $C_4H_6O_6 + Na_2MoO_4 = Na_2(MoO_3)C_4H_4O_6 + H_2O$. Derartige Molybdän- und Wolfram-Tartrate sind auch in festem Zustande dargestellt worden[1]).

Auch bei Zusatz von gewöhnlichem saurem Ammoniummolybdat ergab sich, dass die Maximaldrehung weit hinter der zurückblieb, welche dieses Salz, zu freier Weinsäure gesetzt, hervorbringt.

[1]) Rosenheim und Itzig l. c.

Tabelle II.

Einfluss von Ammoniumparamolybdat auf Natriumbitartrat.

I. 100 ccm = 5.5207 g $NaHC_4H_4O_6 + H_2O$.
II. 100 » = 16.4708 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4\ H_2O$.
c = 1.7446 g $C_4H_6O_6$, t = 14°.

I ccm	III ccm	α_D	$[\alpha]_D$
10	—	0° 59′	25.64
10	1	7° 16′	189.5
10	2	12° 32′	326.8
10	2.5	15° 32′	405
10	3	17° 21′	451.5
10	3.6	17° 31′	**456,7**
10	5	17° 14′	449.3
10	6	17° 14′	449.3
10	8	17° 11′	448.6
10	10	17° 6′	445.8

Das Maximum liegt, entsprechend der erwähnten Regel, bei
1 Mol. $NaHC_4H_4O_6$: 1/6 Mol. $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$.

Das Maximum, bei Zusatz dieses Salzes zur Weinsäure, beträgt bei dem Molekularverhältniss
1 Mol. $C_4H_6O_6$: 1/3 Mol. $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ $[\alpha]_D^{17} = 781$.

Durchaus analoge Verhältnisse finden sich bei Zusatz von neutralem Natriumwolframat zu Bitartratlösung.

Tabelle III.

Einfluss von neutralem Natriumwolframat auf Natriumbitartratlösung.

I. 100 ccm = 4,804 g $NaHC_4H_4O_6 + H_2O$.
II. 100 » = 12.452 g Na_2WO_4,
c = 0.7426 g $C_4H_6O_6$, t = 14°.

I ccm	II ccm	α_D	$[\alpha]_D$
5	1	1° 54′	113.7
5	1.5	2 14′	**133.6**
5	3	2° 11′	130.6
5	5	2° 7′	126.6
5	10	1° 46′	104.7

Das Maximum liegt bei dem Molekularverhältniss
1 Mol. $NaHC_4H_4O_6$: 1/2 Mol. Na_2WO_4.

Die von Gernez beobachtete Maximaldrehung bei der Einwirkung von Natriumwolframat auf Weinsäure ergab sich bei dem Molekularverhältniss 1 Mol. $C_4H_6O_6$: 1 Mol. Na_2WO_4 als $[\alpha]_D = 277$.

Es liegen demnach hier dieselben Verhältnisse wie bei der Einwirkung von Natriummolybdat auf Bitartrat vor.

Tabelle IV.

Einwirkung von Natriumparawolframat auf Natriumbitartratlösung.

I. 100 ccm = 3.3756 $NaHC_4H_4O_6 + H_2O$.
II. 100 » = 2.46 g $Na_{10}W_{12}O_{41}$.
c = 0.527 g $C_4H_6O_6$. t = 14°.

I ccm	II ccm	αD	[α]D
5	2.5	0° 43′	61.8
5	5	1° 2′	92
5	7.5	1° 23′	116.7
5	10	1° 52′	162.7
5	12.5	2° 33′	220
5	15	2° 33′	220

Das Maximum liegt hier bei

1 Mol. $C_4H_4O_6NaH$: 1/10 Mol. $Na_{10}W_{12}O_{41}$.

Allerdings stimmt das Maximum nicht ganz scharf auf jenes Molekularverhältniss. Diese geringe Abweichung erklärt sich aber leicht aus den Beobachtungen von Knorre's[1]), wonach Natriumparawolframat beim Lösen in Wasser, sowohl in der Kälte, wie besonders in der Wärme, zum Theil in neutrales Wolframat, Na_2WO_4, in das Salz $Na_6W_7O_{24}$ und in Metawolframat $Na_2W_4O_{13}$ zerfällt. Da nun Natriummetawolframat nicht drehungssteigernd wirkt[2]), so kann das Maximum natürlich nicht so scharf bei dem einfachen Molekularverhältniss liegen.

Es ergiebt sich also übereinstimmend, dass auch saure Tartrate befähigt sind, mit neutralen und sauren Salzen der Molybdän- und Wolfram-Säure zu complexen Verbindungen zusammen zu treten, die sich durch ihre im Vergleich zu den Tartraten sehr bedeutende spec. Drehung auszeichnen. Uebereinstimmend ist das Maximum der Drehung geringer als bei der Einwirkung dieser Salze auf freie Weinsäure, übereinstimmend bringen saure Salze eine grössere Steigerung hervor als die neutralen. Das Maximum ist auch in diesen Versuchen immer erreicht, wenn 2 Alkaliionen auf 1 Weinsäureion kommen.

Ueber den Einfluss, den neutrale Tartrate in Bezug auf ihr Drehungsvermögen durch Zusatz von Wolframat- und Molybdat-Lösungen erleiden, liegt eine Beobachtung von Long[3]) vor, der in

[1]) v. Knorre, Journ. f. prakt. Chem. [2] 27, 78, diese Berichte 18, 2362 [1885].
[2]) Rosenheim und Itzig, l. c.
[3]) Long, Sill. Americ. Journ. [3] 36, 351 [1888].

einer umfangreichen Arbeit gezeigt hat, dass die spec. Drehung des Seignettesalzes durch Zusatz anorganischer Salze sehr wenig verändert wird. Bei der Lösung von 10 g Na_2WO_4 und 20 g Seignette-Salz in 100 ccm Wasser ergab sich $[\alpha]_D$, berechnet auf wasserhaltiges Salz $KNaC_4H_4O_6 + 4H_2O$, als 20.8, während die Drehung der reinen Salzlösung $[\alpha]_D = 22.1$ beträgt. Es war demnach zu erwarten, dass auch bei Zusatz von neutralem Molybdat zu Seignettesalzlösung die Abweichung von jenem, bei verschiedenen Concentrationen kaum veränderlichen, Werth der spec. Drehung eine geringe sein würde. Das ist in der That der Fall, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle V.

Einfluss von neutralem Natriummolybdat auf Seignettesalzlösung.

I. 100 ccm = 15.400 g $KNaC_4H_4O_6 + 4H_2O$.
II. 100 » = 10.2232 g $Na_2MoO_4 + 2H_2O$.
c = 8.08 g $KNaC_4H_4O_6 + 4H_2O$, t = 16°.

I ccm	II ccm	α_D	$[\alpha]_D$
5	—	1°30′	22.15
5	5	1°29′	21.89
5	10	1°28′	21.64

Es bildet sich hier, wie aus der geringen Beeinflussung der Drehung ersichtlich ist, kein complexes Salz.

Dagegen bringen saures Molybdat und Wolframat starkes Steigen der spec. Drehung hervor, ohne dass sich jedoch das Maximum bei einem einfachen molekularen Verhältniss einstellte.

Tabelle VI.

Einfluss von saurem Ammoniummolybdat auf Seignettesalzlösung.

I. 100 ccm = 15.400 g $NaKC_4H_4O_6 + 4H_2O$.
II. 100 » = 11.545 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$.
c = 1.6383 g $C_4H_6O_6$, t = 16°.

I ccm	II ccm	α_D	$[\alpha]_D$
5	—	1°30′	41.6
5	2.5	9°43′	296.6
5	5	15°47′	437.9
5	6	17°7′	474.9
5	8	19°	527.2
5	10	19°	527.2
5	15	19°	527.2

Tabelle VII.

Einfluss von Natriumparawolframat auf Seignettesalzlösung.

I. 100 ccm = 3.765 g $NaKC_4H_4O_6 + 4H_2O$.
II. 100 » = 6.484 g $Na_{10}W_{12}O_{41}$.
c = 0.1416 g $C_4H_6O_6$, t = 14°.

I ccm	II ccm	α_D	$[\alpha]_D$
5	2	0° 58′	110,8
5	5	1° 27′	164,5
5	7	1° 34′	177,8
5	10	1° 41′	191
5	15	1° 39′	187,2
5	25	1° 33′	187,2

Saure Molybdate und Wolframate haben demnach noch die Fähigkeit, sich mit neutralen Tartraten zu stark optisch-activen Verbindungen zu vereinigen, eine Fähigkeit, die den neutralen Salzen abgeht.

Dieses Vermögen erstreckt sich sogar auf complexe Verbindungen.

Als Beispiel wurde Brechweinsteinlösung in Bezug auf ihr Verhalten gegen neutrales Natriummolybdat und saures Ammoniummolybdat geprüft.

Tabelle VIII.

Einfluss von saurem Ammoniummolybdat auf Brechweinsteinlösung.

I. 100 ccm = 3.799 g $KSbOC_4H_4O_6 + {}^1/_2H_2O$.
II. 100 » = 11.543 g $(NH_4)_6Mn_7O_{24} + 4H_2O$.
c = 1.5196 g $K(SbO)C_4H_4O_6 + {}^1/_2H_2O$, t = 18°.

I ccm	II ccm	α_D	$[\alpha]_D$
10	—	4° 40′	139.4
10	1	6° 57	207.9
10	2	7° 52′	235.2
10	5	8° 27′	252.8
10	5	8° 27′	252.8

Dagegen sank bei Zusatz von 5 ccm neutraler Natriummolybdatlösung (100 ccm = 10.223 g $Na_2MoO_4 + 2H_2O$) die specifische Drehung bei gleicher Concentration der Brechweinsteinlösung, auf $[\alpha]_D^{18} = 114.2°$; es wurde ein Winkel von 3° 49′ beobachtet.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass saures Ammoniummolybdat auf Brechweinsteinlösung stark drehungssteigernd einwirkt, sodass

die Annahme einer tricomplexen Säure, der Antimonylmolybdänweinsäure in Lösung kaum von der Hand zu weisen ist. Neutrales Natriummolybdat drückt die Drehung dagegen stark herab; es wirkt ähnlich wie Soda, die ebenfalls eine Spaltung der Antimonylweinsäure veranlasst[1]). In der That trübte sich die mit neutralem, aber alkalisch reagirendem, Natriummolybdat versetzte Brechweinsteinlösung nach einiger Zeit unter Ausscheidung von antimoniger Säure.

Auch bei Gegenwart starker Säuren tritt die Bildung der stark drehenden molybdänweinsauren Verbindung auf. Dies zeigt ein Versuch, der mit einer salzsauren Lösung von Calciumtartrat angestellt wurde.

Nach Pasteur[2]) dreht diese Lösung links. Diese Thatsache konnte ich nicht bestätigen. Es zeigte sich in einer Lösung von 14.738 g $CaC_4H_4O_6 + 4H_2O$, die mit 25 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.19 g) versetzt und auf 100 ccm mit Wasser aufgefüllt worden war, nur ganz schwache Rechtsdrehung (+ 2'). Dagegen trat auf Zusatz von Ammoniummolybdat zu der fünffach verdünnten Lösung sehr starke Rechtsdrehung auf.

Tabelle IX.

Einfluss von saurem Ammoniummolybdat auf eine Lösung von Calciumtartrat.

I. 100 ccm = 14.798 g $CaC_4H_4O_6 + 4H_2O$.
II. 100 » = 11.543 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$.
c = 1.7085 g $C_4H_6O_6$, t = 16°.

I ccm	II ccm	α_D	$[\alpha]_D$
5	5	9° 6'	242.3
5	10	17° 50'	474.0
5	15	21° 51'	581.3

Versuche, durch Zusatz von Molybdaten die Drehung des Traubenzuckers in nennenswerther Weise zu verstärken, schlugen fehl. Ebenso wenig trat auf Zusatz von Alkalimolybdat oder Wolframat zur Lösung der linksdrehenden Diacetylweinsäure[3]) eine erhebliche Beeinflussung der Drehung ein.

[1]) Long: Sill. Amer. Journ. [3] **38**, 264: **40**, 278.
[2]) Pasteur, Ann. chim. phys. [3] **20**, 78.
[3]) Die Diacetylweinsäure wurde nach Perkin, Ann. Spl. **5**, 274, dargestellt. Es ergab sich bei einer Concentration von 5.312 g Säure in 100 ccm Wasser $\alpha_D = -2°22'$, daraus folgt $[\alpha]_D^{16} = -20.1°$ (Pictet, Jahresbericht 1882, fand $[\alpha]_D = -20.07°$).

Die beiden folgenden Tabellen stellen den drehungsteigernden Einfluss von gelöstem, gelbem Molybdänsäurehydrat auf Natriumbitartrat und Seignettesalzlösung dar.

Tabelle X.

I. 100 ccm = 3.3756 g $NaHC_4H_4O_6 + H_2O$.
II. 100 » = 1.95 g MoO_3.
c = 0.527 g $C_4H_6O_6$, t = 16°.

I ccm	II ccm	α_D	$[\alpha]_D$
5	2.2	1° 53′	162.4
5	4.5	2° 43′	234.3
5	6.6	3° 14′	276.9
5	10	3° 36′	310.5
5	13	3° 43′	320.6
5	15	3° 42′	319.1

Das Maximum liegt bei 1 Mol. $NaHC_4H_4O_6$: 2 Mol. MoO_3. Bemerkenswerth ist, dass dieser Werth verhältnissmässig niedrig ist, denn bei der Einwirkung von löslicher Molybdänsäure auf freie Weinsäure ergab sich $[\alpha]_D$', bei dem Molekularverhältniss 1 Mol. $C_4H_6O_6$: 3 Mol. MoO_3, als 506.

Tabelle XI.

I. 100 ccm = 3.2640 g $NaKC_4H_4O_6 + 4H_2O$.
II. 100 » = 2.43 g MoO_3.
c = 0.3472 g $C_4H_6O_6$, t = 13°.

I ccm	II ccm	α_D	$[\alpha]_D$
5	1	1° 29′	197.3
5	2	2° 22′	314
5	3	3° 20′	442
5	3.5	3° 56′	521.8
5	5	3° 56′	521.8
5	7.5	3° 23′	448.9
5	10	3° 12′	424.6

Das Maximum liegt bei 1 Mol. $KNaC_4H_4O_6$: 1 Mol. MoO_3, $[\alpha]_D = 521.8$. Das Maximum stimmt fast vollkommen mit demjenigen überein, welches Gernez bei dem Molekularverhältniss 1 Mol. $C_4H_6O_6$: 1 Mol. Na_2MoO_4 erhielt, nämlich $[\alpha]_D = 517$. In der That liegen hier ja auch in der Lösung wenigstens analoge Verhältnisse vor.

Interessant ist die Analogie zwischen löslicher und gewöhnlicher Molybdänsäure. Bei der Einwirkung der gewöhnlichen Molybdänsäure auf neutrale Tartrate wurde in der Siedehitze immer nur 1 Mol.

Säure auf 1 Mol. Tartrat aufgenommen, während auch in Lösung nicht mehr als 1 Mol. an die Weinsäure gebunden wird, was aus dem Sinken der Drehung bei weiterem Zusatz von Molybdänsäure ersichtlich ist.

Alle complexen Molybdän- und Wolfram-Tartrate haben das eine mit einander gemeinsam, dass sie alle Rechtsdrehung zeigen, wie die natürliche Weinsäure, wenn man von ganz concentrirten Lösungen dieser Säure absieht. Anders dagegen liegt der Fall bei den Wolfram- und Molybdän-Malaten, mit deren Studium ich zur Zeit beschäftigt bin. Hier treten häufig Wechsel von Links- und Rechts-Drehung auf. Ueber diese Verbindungen, wie über die analogen Uran-Tartrate und -Malate, hoffe ich demnächst berichten zu können.

207. Arthur Croft Hill: Bemerkungen zur Arbeit von O. Emmerling: Synthetische Wirkung der Hefenmaltase.

(Eingegangen am 16. April 1901.)

Im Heft 4 der diesjährigen »Berichte« (S. 600—605) erschien eine Abhandlung von O. Emmerling, in welcher derselbe mittheilt, er habe einige Versuche wiederholt, welche ich 1898 in den Transactions of the Chemical Society (73, 634) unter dem Titel »Reversible zymohydrolysis« beschrieben habe. Ich hatte gefunden, dass, wenn man Hefenmaltase auf concentrirte Glucose-Lösungen einwirken lässt, eine Zunahme der optischen Activität und eine Abnahme der reducirenden Kraft der Lösungen eintritt, und zwar stehen diese beiden Veränderungen in einer solchen Beziehung zu einander, wie sie die Voraussetzung, dass ein Theil der Glucose in Maltose verwandelt wird, erfordern würde. Ferner deuteten einige qualitative Reactionen darauf hin, dass am Schlusse der Versuche Maltose vorhanden war. Allerdings musste darauf hingewiesen werden, dass sich der synthetische Zucker selbst nicht isoliren liess, dass aber ein Osazon erhalten werden konnte, welches die Eigenschaften des Maltosazons besass. Die Bildung von Dextrinen war nicht ausgeschlossen, zumal das Verhältniss zwischen Zunahme der optischen Activität und Abnahme der reducirenden Kraft, welch' letztere mit Hülfe von ammoniakalischer Kupferlösung ermittelt wurde, sich nicht geändert haben würde, wenn sich ein Theil der Maltose in Dextrin verwandelt hätte. Die Analyse von Fällungen, welche nach einander mit immer stärkerem Aethylalkohol erhalten wurden, haben indessen, wenigstens bei meinen

Versuchen, eine irgendwie erhebliche Bildung derartiger Substanzen nicht erkennen lassen; wenn dies aber trotzdem der Fall sein sollte, so besteht doch kein zwingender Grund, deren Bildung gerade mit dem Enzym Maltase in Beziehung zu bringen.

O. Emmerling bestätigt meine Beobachtung bezüglich der synthetischen Wirkung der Hefenmaltase auf Glucose, behauptet aber: 1) dass das entstehende Disaccharid nicht gewöhnliche Maltose, sondern Isomaltose ist, und 2) dass gleichzeitig durch dasselbe Enzym beträchtliche Mengen von Dextrinen oder dextrinähnlichen Stoffen erzeugt würden. Als Beweis, dass der entstandene Zucker nicht Maltose, sondern Isomaltose ist, führt Emmerling an: 1) seine Beobachtung, dass der Zucker unvergährbar, d. h. durch Hefenmaltase nicht wieder rückwärts in Glucose spaltbar ist, und 2) die Thatsache, dass er ein »Isomaltosazon« erhielt. Da ich hoffe, in Kürze die Resultate von Untersuchungen veröffentlichen zu können, welche sich auf die Isolirung des Zuckers selbst richteten, so möchte ich mich hier auf Bemerkungen zu der Abhandlung Emmerling's beschränken, die mir nöthig erscheinen, weil ich die von ihm bekannt gegebenen experimentellen Thatsachen für unzulänglich halte, sowohl in Bezug auf die Identificirung des Disaccharids, als auch in Bezug auf den Nachweis, dass Maltose nicht das primäre synthetische Product der Reaction ist. Die Substanzen, welche Emmerling in einem Theile seiner Abhandlung als Dextrin und in einem anderen als dextrinähnliche Stoffe bezeichnet, will ich keiner Besprechung unterziehen; sie werden von ihm nicht beschrieben, und man kann nicht wissen, was der Ausdruck »dextrinähnlich« umfassen soll. Die Punkte, auf welche ich aber etwas näher eingehen möchte, sind die folgenden:

1. Die von Emmerling beobachtete Reversion ist sehr gering. Er arbeitete mit einer nur 32-procentigen Glucoselösung, während die von mir benutzten Lösungen 40 pCt. des Zuckers enthielten.

2. Die Ergebnisse seiner beiden Versuche stimmen mit einander nicht überein und lassen erkennen, dass er es, neben der Reversion, noch mit einer anderen Wirkung zu thun hatte.

3. Er hat es unterlassen, durch geeignete Controllversuche den Nachweis zu erbringen, dass eine relativ kleine Menge Maltose, falls sie in erheblichem Betrage mit verschiedenen Verunreinigungen, einschliesslich der concentrirten Nebenproducte einer vorhergegangenen Gährung vermengt ist, noch vergohren werden kann oder befähigt ist, ein charakteristisches Maltosazon zu liefern. Es ist nämlich von anderen Beobachtern darauf aufmerksam gemacht worden, dass unreines Maltosazon den Schmelzpunkt und auch die Krystallform annehmen kann, welche man verschiedenen Isomaltosazonen zuschreibt.

I. Geringer Betrag der von O. Emmerling erzielten Reversion.

Die Lösungen für die Versuche wurden hergestellt durch Verdünnen von 200 ccm einer 40-procentigen Glucose-Lösung mit 50 ccm der Enzym-Lösung; daraus ergiebt sich eine Zucker-Concentration von 32 pCt. Berechnet man jedoch die Concentration des Zuckers aus den anfänglichen polarimetrischen Messungen, so scheint es, als ob sie weit geringer gewesen wäre. Eine Erklärung dieses Umstandes ergiebt sich nicht aus der Arbeit; denn die Differenz ist zu gross, als dass sie auf Rechnung eines Verlustes bei der sorgfältigen Sterilisation gesetzt werden könnte. Jedenfalls zeigen die Messungen, dass die Concentration bei dem zweiten Versuch etwas grösser war als bei dem ersten, und dieser Unterschied muss bei der Berechnung der relativen Aenderungen der Rotation aus den beobachteten absoluten Aenderungen in Rechnung gezogen werden. Der totale Zuwachs von $[\alpha]_D$ war nicht grösser als 5^0 in dem ersten und 4.5^0 im zweiten Versuche.

II. Mangel an Uebereinstimmung in den beiden Versuchen.

Obgleich die Zunahme der optischen Activität in den beiden Versuchen so gering ist — sie erreicht kaum die Hälfte der von mir erzielten —, ist die Abnahme der reducirenden Kraft sehr bedeutend, und zwar um ein Vielfaches grösser als die von mir bei irgend einem meiner Versuche beobachtete. Sie fiel beim ersten der beiden Versuche von 100 auf 71 (für die Glucose ist R = 100 angenommen) und beim zweiten Versuch von 100 auf 58. Dass man es bei Emmerling mit der Zerstörung eines Theiles der Glucose, also mit einem Vorgang zu thun hat, welcher von der Aenderung der Reversion völlig unabhängig und gänzlich verschieden ist, wird durch die Thatsache bewiesen, dass der Verlust von reducirender Kraft bei dem zweiten Versuche erheblich grösser ist als bei dem ersten, während die Zunahme der specifischen Drehung im Gegensatz hierzu bei dem zweiten Versuch kleiner als bei dem ersten ist. Dieser Mangel an Uebereinstimmung zwischen den beiden Versuchen ist natürlich völlig unabhängig davon, welche Werthe auch immer Emmerling den optischen und reducirenden Eigenschaften der Substanzen beilegt, deren Entstehung er annimmt, sowie von dem wirklichen Zuckerwerth seiner Fehling'schen Lösung. Uebrigens ist keine dieser Constanten in der Abhandlung angeführt. Entwirft wenn die Zeit-Curven, die sich aus den Resultaten seiner Versuche ergeben, so zeigen sich grosse Unregelmässigkeiten, allein der Grund für den Mangel an Uebereinstimmung lässt sich nicht erkennen. Augenscheinlich kann aus den Resultaten der Titrationen kein Schluss auf den Umfang, in welchem sich die Reversion änderte, gezogen werden.

III. Mangel einer genügenden Controlle.

Um die Abwesenheit von Maltose sicherzustellen, hätte Emmerling den Nachweiss erbringen müssen, dass er mit Hülfe seiner Methode in der Lage war, auch unter den bei seinen Versuchen obwaltenden, ungünstigen Bedingungen, den in Rede stehenden Zucker mit Sicherheit zu erkennen. Diese Bedingungen sind etwa die folgenden: die mögliche Concentration der Maltose in den Lösungen, welche für die erste Gährung verdünnt wurden, betrug wahrscheinlich weniger als 1 pCt., während die Concentration der Glucose auf 10 pCt. zu schätzen war. Um die Glucose zu zerstören, wurde die Gährung dann mit maltasefreier Hefe zu Ende geführt. Der Name der betreffenden Hefe ist nicht angegeben, aber ich habe gefunden, dass wenn man Saccharomyces Marxianus für die Trennung der Maltose von beigemischter Glucose unter verschiedenen Bedingungen anwendet, zwar unter geeigneten Verhältnissen fast die gesammte Glucose vergohren werden kann, unter zahlreichen anderen Bedingungen jedoch die Menge der unverändert gebliebenen Glucose beträchtlich bleibt und zwar besonders dann, wenn die Gährung sofort nach der Klärung der Flüssigkeit unterbrochen wird.

Unter den von Emmerling inne gehaltenen Bedingungen muss der Glucose-Rückstand mindestens 0.2 pCt. betragen haben; er kann also sehr leicht ebenso gross gewesen sein wie der Betrag von Maltose, der möglicherweise vorhanden war. Bevor es der Gährprobe unterworfen wurde, wurde das Disaccharid durch Eindampfen seiner Lösung concentrirt; mit ihm wurden die Nebenproducte der ersten Gährung, sowie die noch unverändert gebliebene Glucose, die Salze, der Rest coagulirbarer Substanzen des Hefenextractes und die sämmtlichen, nicht flüchtigen Oxydationsproducte der Glucose, welche von der Einwirkung des Hefe-Extractes auf die Glucose im ersten Theil der Versuche herstammten, concentrirt. Ich zweifle nicht, dass durch die Fällung mit Alkohol alsbald ein gewisser Theil dieser Verunreinigungen entfernt wurde; den Ergebnissen meines Versuches nach, wird hierbei aber auch etwas Zucker mit ausgefällt. Sicherlich war auf diesem Wege jedoch keine Trennung zu erzielen.

Emmerling behauptet, dass der auf Zusatz des Alkohols gewonnene Niederschlag aus Dextrinen besteht, aber er erwähnt nicht, dass derselbe ohne Einwirkung auf Fehling'sche Lösung war. Nach weiterem Concentriren des Filtrates behufs Entfernung des Alkohols, erhielt er einen syrupartigen Rückstand, welcher Fehling'sche Lösung reducirte, aber mit gewöhnlicher Hefe nur spurenweise Gährung zeigte. Seine optischen Eigenschaften sind nicht ermittelt worden. Bei dem Mangel einer genauen Controlle ist es keineswegs selbstverständlich, dass mehr als eine spurenweise Vergährung erwartet werden durfte; ebensowenig darf es als sicher gelten, dass

seiner Angabe gemäss, nach Ablauf dieser zweiten Gährung keine Glucose mehr vorhanden war.

In ähnlicher Weise muss der Mangel einer zweckdienlichen Controlle auch bei Emmerling's Identificirung des »Isomaltosazons« gerügt werden. Brown und Morris haben in ihrer Abhandlung über die Isomaltose von C. J. Lintner (Transact. chem. Soc. 67, 709 [1895]) gezeigt, wie leicht sich solche »Isomaltosazone« bilden, und Emil Fischer (diese Berichte 28, 3027 [1895]) sagt bei der Besprechung dieser Abhandlung: »Ich stimme dem Ausspruch der HHrn. Brown und Morris, dass die ausschliessliche Charakterisirung eines Kohlehydrates durch sein Osazon in manchen Fällen zu Irrthümern führen kann, gern bei. So habe ich z. B. beobachtet, dass das synthetische Isomaltosazon beim Umkrystallisiren mit der halben Menge Maltosazon in wässriger Lösung die Eigenschaften des letzteren auch so stark verändert, dass dasselbe nicht mehr wieder erkannt wird. Ohne die Unterscheidung durch Hefe würde man also die Verschiedenheit von Maltose und Isomaltose nicht sicher behaupten können.«

Emmerling lässt sich darüber nicht aus, ob er das von ihm gewonnene »Isomaltosazon« nach einmaligem Umkrystallisiren für eine reine Substanz hält. Brown und Morris zeigten, dass unreine Osazone, welche unzweifelhaft Maltosazon enthielten, jedoch bei für »Isomaltosazone« angegebenen Temperaturen schmolzen, selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren den Schmp. 152° besassen. Es ist keineswegs sicher, dass soweit die Osazonprobe in Betracht kommt, es nothwendigerweise von Vortheil ist, die Glucose durch Vergähren zu entfernen, denn bei diesem Process werden — falls derselbe nicht in ganz besonderer Weise durchgeführt wird — neue Verunreinigungen, d. h. Nebenproducte der Gährung, erzeugt, während die letzten Spuren Glucose doch nicht zu entfernen sind.

Die Bildung von Isomeren der Maltose, neben Maltose selbst, würde natürlich mit der Theorie eines umkehrbaren Processes völlig im Einklang stehen, und man müsste sogar in derartigen Fällen immer darauf gefasst sein, einem Isomeren zu begegnen, welches durch dasselbe Enzym wieder rückwärts in Glucose gespalten wird. Emmerling's Schlussfolgerung indessen, steht hierzu in directem Gegensatz, denn er nimmt an, dass sich ein Disaccharid bildet, welches durch das Enzym nicht wieder rückwärts gespalten wird. Die Thatsache, dass eine solche Substanz noch nicht isolirt worden ist, macht an sich diese interessante Schlussfolgerung nicht hinfällig, aber sie mahnt zu besonderer Vorsicht, wenn der experimentelle Beweis ein unvollständiger ist.

Davy-Faraday-Laboratorium. London.

208. Julius Sand: Zur Constitution der Verbindungen von Aethylen und Allylalkohol mit Mercurisalzen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 8. Mai 1901.)

Wie K. A. Hofmann und Sand vor einiger Zeit mitgetheilt haben[1]), vermögen ungesättigte organische Substanzen Quecksilbersalze zu addiren, unter Bildung von Körpern, die Quecksilber direct an Kohlenstoff gebunden enthalten.

Aus den Olefinen wurden so quecksilbersubstituirte Alkohole und Aether, aus Allylalkohol ein Quecksilberpropylenglykol und höher molekulare Salze der Formel $C_6H_{10}O_2Hg_2R_2$ gewonnen, die, wie hier beschrieben werden soll, als Derivate eines cyclischen Aethers erkannt wurden. Alle diese Additionsproducte regeneriren mit Salzsäure mehr oder weniger leicht das ungesättigte Ausgangsmaterial. Die Quecksilber-Kohlenstoff-Bindung lässt sich aber auch mittelst Jod sprengen, wobei ein Atom Jod an Stelle des Quecksilbers in das sonst intact bleibende Molekül tritt. Durch die bei diesen Versuchen isolirten, gesättigten und sauerstoffhaltigen Jodkohlenstoffverbindungen konnten unsere früheren Constitutionsformeln neuerdings bestätigt und namentlich sicher nachgewiesen werden, dass aus Aethylen ebenso wie aus Allylalkohol mit Mercurisalzen je zwei Salzreihen von verschiedener Molekulargrösse dargestellt werden können.

Nach unserer Vorschrift[2]) kann man aus Mercurinitrat und Aethylen leicht grosse Mengen von Halogenquecksilbersalzen gewinnen, die aus organischen Lösungsmitteln prächtig krystallisiren. Wir fassten sie als Quecksilberäthanolsalze auf und gaben ihnen die Formel $HO.CH_2.CH_2.HgR$. Das hierher gehörige jodwasserstoffsaure Salz lieferte mir in der That beim Erhitzen mit der berechneten Menge Jod glatt Jodquecksilber und Glykoljodhydrin.

Um die Vertreter der anderen Salzreihe zu gewinnen, geht man am besten von dem Niederschlage aus, den Aethylen beim Einleiten in Mercurisulfatlösung erzeugt[3]). Die alkalische Lösung dieser Fällung, mit Halogenalkali versetzt und dann mit Kohlensäure gesättigt, lieferte Halogenquecksilbersalze von hohem Schmelzpunkt, die sich als nahezu unlöslich in organischen Solventien erwiesen. Wir erblickten in diesen Körpern Salze des symmetrisch diquecksilbersubstituirten Aethyläthers von der Formel $RHg.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.HgR$.

---

[1]) Diese Berichte 33, 1340—1353, 2692 - 2700 [1900].
[2]) Diese Berichte 33, 1344 [1900].
[3]) Diese Berichte 33, 1351, 2693 [1900].

Das jodwasserstoffsaure Salz dieser Gruppe wurde ebenfalls mittels Jod entquecksilbert und eine flüssige Jodverbindung von der Analysenformel $C_4H_8OJ_2$ isolirt. Dieses Jodid — wahrscheinlich symmetrischer Dijodäthyläther — ist zum Unterschiede von Glykoljodhydrin in Wasser kaum löslich, besitzt sehr hohen Siedepunkt und enthält zwei Atome Jod im Molekül, wie durch directe Molekulargewichtsbestimmung und durch Darstellung zweier verschiedener Chinoliniumsalze nachgewiesen werden konnte.

Durch diese Versuche ist die von uns angenommene Structur der Quecksilberäthanolsalze bewiesen und die Molekulargrösse der Quecksilberäthersalze festgestellt. Ueber die Verbindung $C_4H_8OJ_2$ fand ich in der Litteratur keine Angaben, aus ihrer Synthese folgt für sie ziemlich sicher die Formel $J.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2J$.

Beim Studium der Einwirkung von Allylalkohol auf Mercurisalze konnten zunächst nur schwer lösliche, sehr beständige Verbindungen von der empirischen Zusammensetzung C_3H_5OHgR hergestellt werden. Nachdem aber auch auf diesem Gebiete die Auffindung der den Quecksilberäthanolsalzen entsprechenden, leicht löslichen und leicht zersetzlichen Quecksilberpropylenglykole[1]) geglückt war, musste für die schwer löslichen Quecksilberallylalkoholsalze die Doppelformel $C_6H_{10}O_2Hg_2R_2$ und eine complicirtere Structur als wie wir sie ursprünglich in dem Schema $RHg.CH:CH.CH_2.OH$ angenommen hatten, experimentell nachzuweisen sein[2]).

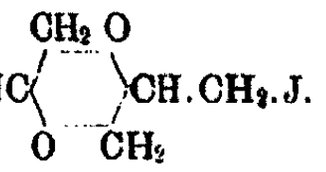
Durch alternirende Behandlung einer Mercurinitratlösung mit Kalilauge und Allylalkohol erhält man ausserordentlich rasch eine alkalische Lösung, aus der das in Alkohol und Aceton leicht lösliche Quecksilberpropylenglykoljodid, $JHg.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$, isolirt wurde[1]). Durch Darstellung eines Dibenzoylesters wurden zwei Hydroxyle im Molekül nachgewiesen, dessen Grösse direct bestimmt wurde.

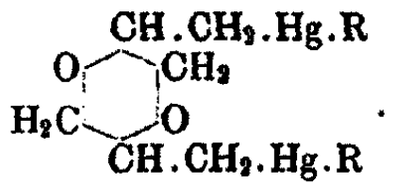
Das Quecksilberallylalkoholjodid der analytischen Zusammensetzung C_3H_5OHgJ gab mit Jod ein in langen Nadeln krystallisirendes Jodid mit der Analysenformel C_3H_5OJ. Die Gefrierpunktserniedrigung der Benzollösung ergab aber das Molekulargewicht entsprechend der Doppelformel $C_6H_{10}O_2J_2$. Dadurch gelang es, das Jodid mit dem von Stoehr[3]) beschriebenen, als Nebenproduct gewonnenen, sogenannten Diepijodhydrin zu identificiren. Dieser Autor giebt dem Diepijodhydrin die Structurformel I, die auch durch die

---

[1]) Diese Berichte 33, 2698 [1900]. [2]) Diese Berichte 33, 2700 [1900].
[3]) Journ. für prakt. Chem. [2] 55, 88 [1897].

hier gegebene Synthese aus Allylalkohol einen neuen Stützpunkt gewinnt.

I. 

II. 

Danach haben unsere schwer löslichen »Quecksilberallylalkoholsalze« sehr wahrscheinlich die Constitution II und sind somit Derivate des Dipropylenoxydes.

Der Bildungsvorgang ist vielleicht folgender:

Ein elektrolytisch dissociirtes Mercurisalz-Molekül lagert sich an die olefinische Doppelbindung an und es entsteht intermediär der Ester

$$CH_2(OH).CH(R).CH_2.HgR.$$

Bei der Verseifung dieses Esters entstehen die leicht löslichen, leicht zersetzlichen Quecksilberpropylenglykolsalze:

$$CH_2(OH).CH(OH).CH_2.HgR = C_3H_7O_2HgR.$$

Oder zwei Moleküle des intermediären Esters condensiren sich bei Ueberschuss an freier Säure mit einander unter Bildung eines Sauerstoffkohlenstoffsechsringes:

$$\begin{aligned} &CH_2(OH).CH.(R).CH_2.HgR + \\ &RHg.CH_2.CH(R).CH_2.OH \end{aligned}$$

$$= \begin{array}{l} CH_2-CH.CH_2.HgR \\ O \quad\; O \quad + 2HR \\ RHg.H_2C.CH-CH_2 \end{array} \qquad = C_6H_{10}O_2Hg_2R_2 + 2HR,$$

und es entstehen die schwer löslichen, sehr beständigen Quecksilberallyloxydsalze.

Ganz analog hatten wir die Entstehung der Quecksilberäthanol- und Quecksilberäthyläther-Salze aus Aethylen formulirt, indem wir das intermediäre Auftreten des Esters $R.CH_2.CH_2.HgR$ annahmen.

Die Salze des quecksilbersubstituirten Aethylalkoholes und Propylenglykoles werden durch Salzsäure weit leichter zerstört als die hydroxylfreien Quecksilberäthylätherverbindungen und die vom Allylalkohol abgeleiteten Salze des Quecksilberdipropylenoxydes.

Nach unserer früheren Annahme beruht die Zersetzung dieser Körper mittelst Salzsäure auf der Rückbildung der Ester $Cl.CH_2.CH_2.HgR$, bezw. $CH_2(OH).CH(Cl).CH_2.HgR$, die dann spontan in Quecksilbersalze und Aethylen bezw. Allylalkohol zerfallen. Diese Salzsäureester bilden sich jedenfalls am leichtesten aus den hydroxylhaltigen Quecksilberäthanol- und Quecksilberpropylenglykol-Salzen, daher werden die beiden letzteren Salzklassen von Salzsäure sehr leicht zerstört.

Als aber Quecksilberäthanoljodid und Quecksilberpropylenglykoljodid in alkalischer Lösung an den Hydroxylen benzoylirt wurden, entstanden die schwer verseifbaren Benzoate, $J.Hg.CH_2.CH_2.O.CO.C_6H_5$, bezw. $J.Hg.CH_2.CH(O.CO.C_6H_5).CH_2.CH_2.O.CO.C_6H_5$, welche beide gegen rauchende Salzsäure ziemlich beständig waren.

Aus Quecksilberäthyläther- und Quecksilberdipropylenoxyd-Salzen und Salzsäure können die zum völligen Zerfall führenden Salzsäureester nur durch Spaltung eines Säurestoffäthers, resp. durch Sprengung eines sehr beständigen Sechsringes entstehen, und daher rührt vielleicht die grosse Säurefestigkeit besonders der Quecksilberdipropylenoxyd-(Quecksilberallylalkohol)-Salze.

Quecksilberäthanolsalze.

Die durch alternirende Behandlung von Mercurinitratlösung mit Kalilauge und Aethylen erhaltene alkalische Quecksilberlösung[1]) wurde mit der berechneten Menge Jodkalium versetzt, mit Kohlensäure gesättigt, das ausfallende weisse Jodid getrocknet und zweimal aus Methylalkohol umkrystallisirt.

0.4095 g Sbst (mit CaO geglüht): 0.2205 g Hg[2]).

C_2H_5OHgJ. Ber. Hg 53.76. Gef. Hg 53.85.

Von diesem Jodid wurden 21.42 g mit 14.97 g Jod (1 Hg auf 2 Jod), letzteres gelöst in 150 ccm Wasser mittelst 27 g Jodkalium, am Rückflusskühler gekocht. Nach fünf Minuten ist die Farbe des Jods verschwunden, und eine Probe der klaren Lösung giebt beim Ansäuern keine Aethylenentwickelung. Man äthert nun dreimal aus, entfärbt die ätherischen Lösungen mit einigen Tropfen Kalilauge, trocknet mit Natriumsulfat und destillirt den Aether ab. Es hinterbleiben 5.86 g einer schwach gefärbten Flüssigkeit: Glykoljodhydrin. Ausbeute 60 pCt. der Theorie.

Zu demselben Resultate gelangt man, wenn man die Umsetzung in alkoholischer Lösung vornimmt. Aus der kochenden Lösung scheiden sich zunächst lange, gelbe Nadeln in grossen Mengen ab, die beim Abkühlen oder Reiben mit einem Glasstab in rothes Jodquecksilber übergehen. Die kalte, alkoholische Lösung wird abgegossen, der Alkohol verjagt und der Rückstand in wässriger Jodkaliumlösung aufgenommen. Aus letzterer gewinnt man dann wie oben das Glykoljodhydrin.

[1]) Diese Berichte 33, 1314 [1900].

[2]) Die Quecksilberbestimmung bei jodhaltigen Substanzen gelingt nur durch Erhitzen mit Kalk und Wägung des abdestillirenden Metalls. Löst man die Substanz in Salzsäure (Chlornatrium-Zusatz) und behandelt in der Hitze mit Bromwasser und dann mit H_2S, so sind die erhaltenen schwarzen Niederschläge jodhaltig und die Quecksilberzahl wird um 2—3 pCt. zu hoch gefunden. Vergl. diese Berichte 33, 1355, 1361: dann 1347, 1353, 2699 [1900].

Die so erhaltene, fast schon reine Jodverbindung wurde unter vermindertem Drucke destillirt, wobei fast alles unter 16 mm Druck bei 78° überging. Henry[1]) giebt den Siedepunkt des Glykoljouhydrins unter 25 mm Druck zu 85° an.

Das Destillat enthält noch ein wenig freies Jod. Zur Analyse wurde das destillirte Hydrin mit trocknem, frisch reducirtem Kupferdraht auf 90° erhitzt und die farblose Flüssigkeit filtrirt.

0.2827 g Sbst.: 0.388 g AgJ. — 0.2082 g Sbst.: 0.1113 g CO_2, 0.0593 g H_2O.

C_2H_5OJ. Ber. C 14.28, H 2.91, J 73.80.
Gef. » 14.58, » 3.16, » 74.17.

Um das Jodid noch näher zu charakterisiren, wurde das Chinolinadditionsproduct hergestellt.

Aequivalente Mengen von Hydrin und Chinolin wurden in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt. Dann wurde das dunkel gefärbte Reactionsproduct in Aether eingegossen. Das ausgefallene dicke Oel wurde in absolutem Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung mit demselben Volumen Aether überschichtet. Plötzlich schiesst das gewünschte Chinoliniumsalz in rein gelben, centrisch vereinigten Nädelchen an. Schmp. 157° (ohne Zersetzung) constant bei fractionirter Fällung der alkoholischen Lösung mit Aether oder beim Umkrystallisiren aus Alkohol.

Die Analyse bestätigte die erwartete Formel:

$$C_9H_7\overset{J}{\underset{|}{N}}.CH_2.CH_2.OH$$

0.3128 g Sbst.: 0.245 g AgJ (Carius). — 0.1382 g Sbst.: 0.2205 g CO_2, 0.0543 g H_2O.

$C_{11}H_{12}ONJ$. Ber. C 43.85, H 3.98, J 42.19.
Gef. » 43.52, » 4.36, » 42.33.

Beim Schütteln mit frisch gefälltem Chlorsilber entsteht das in langen, farblosen, zerfliesslichen Nadeln krystallisirende Chlorid vom Schmp. 122°.

Durch Einwirkung von Jod auf Quecksilberäthanoljodid entsteht somit nach der Gleichung,

$$CH_2(OH).CH_2.HgJ + J_2 = CH_2(OH).CH_2.J + HgJ_2,$$

glatt Glykoljodhydrin und Jodquecksilber. Letzteres wird durch Jodkalium als Doppelsalz in Lösung gehalten, sodass beim nachfolgenden Ausäthern kein Jodquecksilber in den Aether geht. Da das Ausgangsmaterial sich schnell in beliebigen Mengen gewinnen lässt, so ist die hier beschriebene Darstellungsmethode des Jodalkohols mindestens ebenso bequem wie die sonst übliche Bereitung vom Aethylen

[1]) Henry, diese Berichte 24, Ref. 75 [1891].

aus, über die Zwischenproducte Aethylenbromid, Glykol und Glykolchlorhydrin.

Quecksilberäthanoljodid entwickelt mit verdünnter Salzsäure unter Aufbrausen Aethylen; ein Beweis dafür, dass hierbei zunächst ein Salzsäureester entsteht, kann im Verhalten des Quecksilberäthylbenzoates erblickt werden.

10 g reines Quecksilberäthanoljodid wurden in 10 g einer 10-procentigen Kalilauge gelöst und die Lösung mit 10 g Benzoylchlorid durchgeschüttelt. Die ausfallende weisse Substanz wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet, in Alkohol gelöst, daraus wieder mit Wasser ausgeschieden unter Zusatz von Jodkaliumlösung und aus Alkohol zweimal umkrystallisirt. Schmp. 118°.

Schöne silberglänzende Blättchen. Nach der Analyse reines $CH_2(HgJ).CH_2.O.CO.C_6H_5$.

0.19525 g Sbst.: 0.1646 g CO_2, 0.0355 g H_2O. — 0.2761 g Sbst. (mit Kalk geglüht): 0.1173 g Hg.

$C_9H_9O_2HgJ$. Ber. C 22.69, H 1.89, Hg 42.02.
Gef. » 22.99, » 2.02, » 42.50.

Das Benzoat ist leicht löslich in organischen Solventien, unlöslich in Wasser und Alkalilauge. Es entwickelt mit rauchender Salzsäure von gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam Aethylen.

Bemerkenswerth ist noch, wie fest das Jod an das Quecksilberatom gebunden ist. In der alkalischen Lösung des Aethanolsalzes befindet sich unverändert der Complex $\gtrless$C.Hg.J.

Versuche, das Quecksilberäthylacetat zu bereiten, misslangen; statt des Esters konnte nur eine Verbindung isolirt werden, welche die Zusammensetzung einer Monoquecksilberessigsäure hat.

2 g Quecksilberäthanolbromid, $CH_2(OH).CH_2.HgBr$, wurden mit wenig Essigsäureanhydrid kurz aufgekocht. Die Substanz geht glatt in Lösung; beim Abkühlen scheiden sich 0.2 g eines feinkrystallinischen Pulvers ab. Es wurde mit heissem Alkohol und Aether oftmals gewaschen und im Vacuum getrocknet. Der Körper ist fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln und Wasser (Unterschied vom Ausgangsmaterial), leicht löslich in Kalilauge und starker Salzsäure. Er schmilzt nicht scharf bei 117—118° (Unterschied von Quecksilberäthylätherbromid).

0.432 g Sbst.: 0.109 g CO_2, 0.0345 g H_2O. — 0.2021 g Sbst.: 0.1374 g HgS.

$C_2H_3O_2HgBr$. Ber. C 7.08, H 0.88, Hg 59.00.
Gef. » 6.88, » 0.89, » 58.87.

Aus dem hypothetischen Bromquecksilberäthylacetat kann die Substanz entstehen nach der Gleichung:

$$Br.Hg.CH_2.CH_2.O.CO.CH_3 = C_2H_4 + C_2H_3O_2HgBr.$$

Quecksilberäthylätherſalze.

Aethylen erzeugt beim Einleiten in Mercurisulfatlösung eine weisse Fällung, die man bei richtiger Concentration der Sulfatlösung in kurzer Zeit sehr reichlich erhält. Man löst das abgesaugte Sulfat, ohne es vorher auszuwaschen, in Kalilauge, filtrirt und versetzt die alkalische Lösung mit Jodkalium. Das Quecksilberätherjodid fällt sofort heraus, und wird aus kochender, 20-procentiger Kalilauge umkrystallisirt[1]). Das so bereitete Salz hat die Zusammensetzung: $C_4H_8OHg_2J_2$.

Es wurden 24.315 g Quecksilberätherjodid mit 17.01 g Jod und 36 g Jodkalium unter Wasser am Rückflusskühler gekocht. Das in Wasser unlösliche Quecksilbersalz löst sich allmählich auf; nach fünf Minuten langem Kochen ist die Reaction beendigt, und am Boden des Kolbens hat sich ein schweres Oel abgeschieden. Man lässt erkalten, wäscht das Oel im Scheidetrichter mit Jodkaliumlösung und trocknet es in ätherischer Lösung über Natriumsulfat. Eine kleine Menge lässt sich noch aus der Jodquecksilberjodkaliumlösung durch Ausäthern gewinnen. Es wurden 9.66 g eines dunklen Oeles erhalten: sehr wahrscheinlich symmetrischer Dijodäther. Ausbeute 90 pCt. der Theorie.

Das Oel zersetzt sich auch beim Erhitzen im Vacuum. Es geht bei 160° und 7 mm Druck noch nicht über. Zur Analyse wurde das Jodid mit blankem, trocknem Kupferdraht auf 100° erhitzt und so vollständig farblos gewonnen, dann filtrirt. Das Jodid besitzt schwachen, süsslichen Geruch.

0.2105 g Sbst.: 0.3035 g AgJ (Carius). — 0.2243 g Sbst.: 0.1213 g CO_2, 0.0527 g H_2O.

$C_4H_8OJ_2$. Ber. C 15.06, H 2.45, J 77.91.
Gef. » 14.76, » 2.61, » 77.92.

Das Molekulargewicht wurde in Benzollösung nach der kryoskopischen Methode bestimmt.

0.2942 g Sbst. in 22.40 g Benzol. Gefrierpunktserniedrigung 0.203°.
Ber. M 326. Gef. M 322.

Auch auf chemischem Wege lässt sich die Anwesenheit von zwei Atomen Jod im Molekül durch das Verhalten gegen Chinolin nachweisen.

Der Dijodäther reagirt mit Chinolin weit träger als das Glykoljodhydrin. 1.48 g wurden mit 0.58 g Chinolin im zugeschmolzenen

[1]) Diese Berichte 33, 1352 [1900].

Rohr mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Das rothgelbe Krystallgemisch wird mit kaltem Alkohol ausgelaugt, wobei fast nur das Monochinoliniumsalz, $C_9H_7N(J).C_4H_8OJ$, in Lösung geht. Es wird mit Aether in gelben Nädelchen vom constanten Schmelzpunkt 176° gefällt.

Die zurückbleibende rothe Krystallmasse wird noch öfter mit warmem Alkohol ausgewaschen und schliesslich aus kochend heissem Alkohol, in welchem das Salz noch ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt. Man erhält so das Salz $C_9H_7N(J).C_4H_8O(J).NC_9H_7$ in schönen, glänzenden, rubinrothen Prismen. Die alkoholisch-ätherischen Mutterlaugen werden eingeengt und neuerdings mit Chinolin behandelt, wobei man neue Mengen beider Salze erhält.

Monochinolindijodäther, Schmp. 176° (ohne Zers.).

$$C_9H_7N(J)-CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2J = C_{13}H_{15}ONJ_2.$$

0.1697 g Sbst.: 0.1761 g AgJ. — 0.1929 g Sbst.: 0.2438 g CO_2, 0.0589 g H_2O.

$C_{13}H_{15}ONJ_2$. Ber. C 34.29, H 3.30, J 55.83.
Gef. » 34.47, » 3.39, » 56.08.

Dichinolindijodäther, Schmp. 254° (Zersetzung).

$$C_9H_7N(J)-CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2-(J)NC_9H_7 = C_{22}H_{22}ON_2J_2.$$

0.223 g Sbst.: 0.1801 g AgJ (Carius).

$C_{22}H_{22}ON_2J_2$. Ber. J 43.50. Gef. J 43.72.

Durch diese Untersuchung ist der Beweis erbracht, dass durch Einwirkung von Aethylen auf Mercurisalze zweierlei Stoffe entstehen, die sich zwar in den analytischen Daten wenig unterscheiden, um so mehr aber im qualitativen Verhalten. Dass diese Unterschiede auf grossen Differenzen in den Molekülgrössen dieser Substanzen beruhen, wurde schon früher angenommen und jetzt experimentell bestätigt.

Quecksilberpropylenglykolsalze.

Das Quecksilberpropylenglykoljodid stellt man leicht in grossen Mengen aus Mercurinitrat und Allylalkohol nach unserer Vorschrift her.

Das Jodid wird zunächst als Oel ausgefällt und ist schwer zur Krystallisation zu bringen. Das ausgewaschene Oel wurde in Eiswasser emulsionirt, die abgegossene milchige Flüssigkeit mit einigen Impfkrystallen geschüttelt und dann sich selbst überlassen. So erhält man das Jodid in schneeweissen Kryställchen, die man am besten aus Benzol umkrystallisirt.

Unsere frühere Formel $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.HgJ$ wurde durch Molekulargewichtsbestimmung bestätigt.

0.5502 g Sbst., gelöst in 54 g Aceton, gaben eine Siedepunktserhöhung von 0.045°.

$C_3H_7O_2HgJ$. Ber. M 402. Gef. M 378.

Während das Quecksilberpropylenglykoljodid [1]) schon durch Essigsäure in Quecksilbersalz und Allylalkohol zerlegt wird, ist die Dibenzoylverbindung dieses Glykols gegen rauchende Salzsäure beständig.

Es wurden 7 g $C_3H_7O_2HgJ$ in 130 g einer 10-procentigen Kalilauge gelöst und mit 10 g Benzoylchlorid geschüttelt. Das Dibenzoat scheidet sich anfangs als weisser, fester Körper, dann als gelbe, klebrige Masse ab. Sie wird abfiltrirt und gewaschen, scheidet sich aber beim Umlösen aus organischen Solventien stets nur als Oel ab. Beim Eingiessen der alkoholischen Lösung der Benzoylverbindung in wässrige Jodkaliumlösung erhält man eine Emulsion, aus der sich nur sehr langsam eine kleine Menge fester Substanz abscheidet. Schmp. 100°.

Nach der Analyse: $CH_2(O.CO.C_6H_5).CH(O.CO.C_6H_5).CH_2.HgJ$.

0.1473 g Sbst: 0.1818 g CO_2, 0.040 g H_2O.

$C_{17}H_{15}O_4HgJ$. Ber. C 33.44, H 2.5.
Gef. » 33.66, » 3.0.

Quecksilberdipropylenoxyd-Salze (Quecksilberallylalkohol-Salze).

Das Ausgangsmaterial [2]) gewinnt man durch Lösen des Niederschlages von Allylalkohol in Mercurinitratlösung mittelst Kalilauge, Fällen der alkalischen Flüssigkeit mit Jodkalium und Umkrystallisiren des Jodids aus 20-procentiger Kalilauge [3]). Die Analyse entspricht der Formel C_3H_5OHgJ. Wie hier nachgewiesen werden wird, entspricht die Molekulargrösse der Formel $C_6H_{10}O_2Hg_2J_2$.

Das Jodid reagirt sehr langsam beim Kochen mit wässriger Jodjodkaliumlösung. Es wurden daher 6.44 g der Quecksilberverbindung mit 4.26 g Jod und 10 ccm Benzol im Rohr auf 140° erhitzt. Es bilden sich neben Jodquecksilber grosse farblose Krystalle. Die festen Producte werden abgesaugt, mit wässriger Jodkaliumlösung verrieben, die ungelösten Krystalle abfiltrirt und aus Sprit umkrystallisirt. Man erhält lange, glänzende Prismen, aus Chloroform sechseckige Täfelchen. Constanter Schmp. 160° (ohne Zers.).

---

[1]) Mit Jod entsteht schon bei 40° ein flüssiges Jodhydrin.

[2]) Diese Berichte 33, 1361 [1900].

[3]) Das Jodid löst sich auch reichlich in kochendem Benzylchlorid und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung unverändert wieder aus. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich.

0.261 g Sbst.: 0.3325 g AgJ (Carius). — 0.24125 g Sbst.: 0.1706 g CO_2, 0.062 g H_2O.

$C_6H_{10}O_2J_2$. Ber. C 19.57, H 2.72, J 69.02.
Gef. » 19.29, » 2.85, » 68.90.

Die angegebene Molekülgrösse wurde durch die kryoskopische Methode ermittelt.

0.2255 g Sbst. in 26.58 g Benzol. Depression 0.11°.

$C_6H_{10}O_2J_2$. Ber. M 368. Gef. M 385.

Das Jodid stimmt in Bezug auf Zusammensetzung, Molekulargewicht, Schmelzpunkt und Krystallform völlig überein mit dem Stoehr'schen Diepijodhydrin [1]).

Die Quecksilberallylalkoholsalze enthalten somit den Kohlenstoffsauerstoffsechsring $-HC<^{O-CH_2}_{CH_2-O}>CH-$, dessen Seitenketten die Gruppe HgJ direct am Kohlenstoff tragen. Die Säurebeständigkeit dieser Körper beruht auf der grossen Festigkeit des Ringes.

Nicht zum gewünschten Ziele haben die Versuche geführt, die angestellt wurden, um durch Einwirkung von Jodalkylen auf Substanzen mit der Gruppirung C.HgJ Kohlenstoffverkettungen zu bewirken. So reagirt Quecksilberäthanoljodid mit Jodmethyl wohl unter Bildung von Jodquecksilber; es entsteht aber nicht Propylalkohol, sondern Aethylen und Methylalkohol. Vielleicht lassen sich die gewünschten Synthesen bei Anwendung von tertiären Jodalkylen verwirklichen.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass Quecksilberäthanolbromid in alkalischer Lösung mit alkalischer Zinnchlorürlösung ziemlich genau die Hälfte des vorhandenen Quecksilbers in metallischer Form abscheidet. Dabei bildet sich eine sehr giftige, flüchtige Quecksilberverbindung von intensivem Geruche, erinnernd an Carbylamin. Auf diesem Wege hat bekanntlich Dimroth [2]) die Salze $C_6H_5.Hg.R$ in Quecksilberdiphenyl übergeführt. Dadurch ist es wahrscheinlich gemacht, dass der carbylaminähnliche Geruch vom Dioxyquecksilberdiäthyl herrührt:

$$2\,CH_2(OH).CH_2.HgBr = Br_2 + Hg + Hg(CH_2.CH_2.OH)_2.$$

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 55, 88 [1897].
[2]) Habilitationsschrift, Tübingen 1900.

209. Theodor Posner: Zur Kenntniss der Disulfone. VI. Ueber Sulfonalderivate ungesättigter Ketone.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 26. April 1901.)

Bei den früheren Untersuchungen über die Disulfone[1]) haben sich interessante Gesetzmässigkeiten ergeben bezüglich des Einflusses gewisser benachbarter Gruppen auf die Fähigkeit der Ketogruppen, Disulfone zu bilden. Es erschien mir im weiteren Verlauf dieser Studien von Interesse, zu prüfen, ob das Vorhandensein einer oder mehrerer doppelter Bindungen im Molekül die bekannte Reactionsfähigkeit der Ketogruppe beeinflusst. Auch das Verhalten der doppelten Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen selbst bei der Reaction mit Mercaptan, sowie bei der darauf folgenden Oxydation war zu prüfen, da ich früher[2]) gefunden hatte, dass andersartige doppelte Bindungen, nämlich solche zwischen Kohlenstoff und Stickstoff, unter Umständen durch Anlagerung eines Moleküls Mercaptan ebenfalls Sulfonderivate liefern können. Verhielt sich die doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen ebenso, so mussten aus Ketonen mit einer oder mit zwei doppelten Bindungen Tri- bezw. Tetra-Sulfone erhalten werden. Reagirte die doppelte Bindung nicht mit Mercaptan, verhielt sich aber die Ketogruppe normal, so konnten ungesättigte Disulfone erwartet werden. Solche ungesättigten Disulfone, eine Körperklasse, von der noch kein Repräsentant bekannt ist, boten aber noch ein besonderes Interesse. Autenrieth hat nämlich gefunden[3]), dass sich die Aethylsulfoncrotonsäuren, d. h. ungesättigte Monosulfone, welche eine Sulfongruppe direct an einem der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome enthalten, sich nicht wie andere ungesättigte Verbindungen verhalten, indem sie kein Brom zu addiren vermögen, und dies Verhalten habe ich bei einer anderen, analog constituirten Verbindung, der β-Benzylsulfonallylphtalaminsäure[4]), bestätigt gefunden. Es handelte sich darum, festzustellen, ob die Vorbedingung für dies anormale Verhalten der doppelten Bindung der Eintritt einer Sulfongruppe an einem der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome selbst ist, oder ob überhaupt Sulfongruppen im Molekül, auch wenn sie an anderer Stelle stehen, die Additionsfähigkeit der doppelten Bindung vermindern.

Da sich früher gezeigt hatte, dass in Bezug auf die hier studirten Reactionen die Gegenwart von Phenylgruppen im Molekül

---

[1]) Posner, diese Berichte 32, 1239, 2749, 2801 [1899] und 33, 2983 [1900].

[2]) Diese Berichte 32, 1241 [1899]. [3]) Ann. d. Chem. 259, 341 [1890].

[4]) Posner und Fahrenhorst, diese Berichte 32, 2764 [1899].

von gewisser Bedeutung ist, wurden sowohl rein aliphatische Ketone als auch Benzolderivate in den Kreis dieser Untersuchung gezogen. Die vorliegende Arbeit, die nur eine vorläufige Mittheilung ist, behandelt als aliphatische Ketone das einfach ungesättigte Mesityloxyd, $(CH_3)_2C:CH.CO.CH_3$, und das zweifach ungesättigte Phoron, $(CH_3)_2C:CH.CO.CH:C(CH_3)_2$, aus der aromatischen Reihe das einfach ungesättigte Benzylidenaceton, $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3$, und das zweifach ungesättigte Dibenzylidenaceton, $C_6H_5.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$, sowie das Benzylidenacetophenon, $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5$, und Dypnon, $\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}>C:CH.CO.C_6H_5$. Versuche mit anderen ungesättigten Ketonen, sowie mit anderen Mercaptanen sind im Gange.

Die bisherigen Resultate dieser Arbeit sind folgende. Bezüglich der Ketogruppe ergab sich keine Anomalität, d. h. in allen bisher untersuchten, ungesättigten Ketonen reagirt die Ketogruppe in gewohnter Weise mit Mercaptan, und das entstehende Mercaptol lässt sich glatt zum Disulfon oxydiren. Nur beim Benzalacetophenon entstand neben dem normalen Trisulfon, d. h. dem Körper, bei dessen Bildung die Ketogruppe condensirend und die doppelte Bindung addirend reagirt hatte, noch eine zweite Verbindung von weit geringerem Schwefelgehalt. Die Entstehung dieser Verbindung lässt sich auf zwei verschiedene Arten erklären. Entweder hat an der doppelten Bindung keine Addition stattgefunden und zu gleicher Zeit die Ketogruppe, anstatt sich mit zwei Molekülen Mercaptan zu condensiren, nur ein solches Molekül angelagert, oder aber die doppelte Bindung hat in normaler Weise ein Molekül Mercaptan addirt, die Ketogruppe aber garnicht reagirt, bezw. ist ihr Mercaptol vor der Oxydation unter Rückbildung des Ketons wieder hydrolysirt worden. Die nach diesen beiden Erklärungen möglichen Formeln wären:

I. $C_6H_5.CH:CH.C(OH)(SO_2C_2H_5).C_6H_5$

und II. $C_6H_5.CH_2.CH(SO_2C_2H_5).CO.C_6H_5$.

Meiner Meinung nach ist die letzte Erklärung die richtige, da das rohe Mercaptol die der Aufnahme von drei Mercaptanresten entsprechende normale Zusammensetzung zeigt, und derartige Rückbildungen der Ketogruppe während der Oxydation schon mehrfach[1]) beobachtet worden sind.

Sehr merkwürdig ist indessen das Verhalten der doppelten Bindungen. Hier zeigte sich nämlich ein scharfer Unterschied zwischen Ketonen mit einer Doppelbindung und solchen mit zwei Doppelbindungen. Bei den einfach ungesättigten Ketonen reagirte ausser der Ketogruppe auch die Doppelbindung mit Mercaptan, erstere con-

[1]) In einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit über die Derivate der dialkylirten Acetessigester.

densirend, letztere anlagernd. Es entstanden also aus den einfach ungesättigten Ketonen, und zwar gleichmässig aus dem aliphatischen und dem aromatischen Keton, gesättigte Trisulfone:

$$\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}\!>\!C{:}CH.CO.CH_3 + 3\,C_2H_5.SH = \begin{matrix}X\\Y\end{matrix}\!>\!CH.CH(SC_2H_5).C(SC_2H_5)_2.CH_3 + H_2O\ ^1),$$

$$\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}\!>\!CH.CH(SC_2H_5).C(SC_2H_5)_2.CH_3 + 3\,O_2 = \begin{matrix}X\\Y\end{matrix}\!>\!CH.CH(SO_2C_2H_5).C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3.$$

Hiernach sollte man erwarten, dass aus den Ketonen mit zwei doppelten Bindungen ganz analog Tetrasulfone, wenigstens aber auch Trisulfone entstehen würden. Dies ist jedoch beides nicht der Fall, sondern bei Gegenwart zweier Doppelbindungen reagirt einzig und allein die Ketogruppe, während beide Doppelbindungen völlig intact bleiben.

$$\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}\!>\!C{:}CH \qquad\qquad \begin{matrix}X\\Y\end{matrix}\!>\!C{:}CH$$
$$\qquad CO + 2\,C_2H_5.SH = \qquad C(SC_2H_5)_2 + H_2O.$$
$$\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}\!>\!C{:}CH \qquad\qquad \begin{matrix}X\\Y\end{matrix}\!>\!C{:}CH$$

$$\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}\!>\!C{:}CH.C(SC_2H_5)_2.CH{:}C\!<\!\begin{matrix}X\\Y\end{matrix} + 2\,O_2 = \begin{matrix}X\\Y\end{matrix}\!>\!C{:}CH.C(SO_2C_2H_5)_2.CH{:}C\!<\!\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}.$$

Auch hier zeigen die aliphatischen und die aromatischen Verbindungen unter einander völlig gleiches Verhalten.

Da in diesem Falle thatsächlich ungesättigte Disulfone erhalten wurden, prüfte ich mit Rücksicht auf die Beobachtung von Autenrieth deren Verhalten gegen Brom. Lässt man zu einer Lösung der Verbindungen in Eisessig die berechnete Menge Brom tropfen, so tritt zunächst keine Entfärbung, d. h. Addition von Brom, ein. Lässt man diese Flüssigkeit aber mehrere Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so verschwinden die Färbung und der Geruch des Broms fast vollständig; es tritt Bromwasserstoff auf, und aus der Lösung fällt Wasser ein brombaltiges Product, das jedoch, wie die Analyse ergab, kein Additionsproduct, sondern ein Substitutionsproduct des Ausgangsmaterials darstellt. Diese Substitution muss jedoch in einem gewissen Zusammenhang mit dem Vorhandensein einer doppelten Bindung stehen,

[1]) Die Anlagerung von Mercaptan an die Doppelbindung kann auch im umgekehrten Sinne vor sich gegangen und die Verbindung $\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}\!>\!C(SC_2H_5).CH_2.C(SC_2H_5)_2.CH_3$ entstanden sein. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten konnte noch nicht entschieden werden.

und das scheinbare Substitutionsproduct ist wahrscheinlich durch Addition von 2 Atomen Brom und darauf folgende Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff entstanden, denn die oben erwähnten, aus Ketonen mit nur einer Doppelbindung entstehenden Trisulfone, die ja den eben besprochenen Verbindungen ziemlich analog constituirt sind, zeigen auch nach 14-tägigem Stehen mit Brom Farbe und Geruch des letzteren unverändert, und aus ihrer Lösung wird durch Wasser unverändertes Ausgangsmaterial gefällt. Während man jedoch aus dem Phorondisulfon ein Dibromderivat erhält, zeigt das Bromderivat des Dibenzylidenacetons nur die Hälfte des erwarteten Bromgehaltes, sodass, unter Annahme obiger intermediärer Addition, eine solche Addition hier nur an einer der beiden Doppelbindungen stattgefunden hätte. Die hier vielleicht zu Grunde liegenden Regelmässigkeiten sollen noch eingehender untersucht werden.

Bisher scheint es mir, dass durch die Nachbarschaft von Sulfongruppen die Additionsfähigkeit doppelter Bindungen nicht aufgehoben, sondern nur in gewisser Weise geschwächt wird. Ersteres scheint nur der Fall zu sein, wenn eines der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome selbst eine Sulfongruppe trägt.

Experimenteller Theil.

Mesityloxyd. Das verwandte Mesityloxyd wurde zugleich mit dem weiter unten behandelten Phoron durch Sättigen von Aceton mit Chlorwasserstoffgas und dreiwöchentliches Stehenlassen gewonnen, und beide Körper durch fractionirte Destillation sorgfältig von einander getrennt.

Mischt man 10 g Mesityloxyd mit 13 g Aethylmercaptan und leitet in das Gemisch trocknes Salzsäuregas ein, so findet leicht Condensation statt, die sich wie gewöhnlich durch Scheidung der Flüssigkeit in zwei Schichten zu erkennen giebt. Das erhaltene leichte Oel wird zur Entfernung der Salzsäure mit Wasser ausgeschüttelt und ist, wie die Oxydation beweist,

3.4.4-Trithioäthyl-2-methylpentan
(Mesityloxydsesquimercaptol),

$$CH_3 . C(SC_2H_5)_2 . CH(SC_2H_5) . CH{<}^{CH_3}_{CH_3}$$ [1]).

Oxydirt man dasselbe durch Schütteln mit überschüssiger, allmählich zugesetzter, kalter Kaliumpermanganatlösung unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure und entfärbt die Flüssigkeit durch Einleiten von schwefliger Säure, so erhält man eine flockige

[1]) Siehe die Fussnote auf S. 1397.

Ausscheidung oder durch Ausäthern ein Oel, das bald erstarrt. Bleibt die Krystallisation aus, so muss das Product nochmals in gleicher Weise oxydirt werden. Die Substanz lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren und ist, wie die Analysen ergeben,

3.4.4-Triäthylsulfon-2-methylpentan,
(Mesityloxydtrisulfon),

$$CH_3.C(SO_2C_2H_5)_2.CH(SO_2C_2H_5).CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}.$$

Dasselbe krystallisirt in tafelförmigen, anscheinend rhombischen, sechsseitig begrenzten Krystallen, die starke Doppelbrechung zeigen und bei 100° schmelzen. Sie sind ziemlich leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem Wasser.

0.2278 g Sbst.: 0.3266 g CO_2, 0.1401 g H_2O. — 0.1758 g Sbst.: 0.3351 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{26}O_6S_3$. Ber. C 39.7, H 7.1, S 26.5.
Gef. » 39.1, » 6.8, » 26.2.

Die Formel des normalen Disulfons hätte verlangt $C_{10}H_{20}S_2O_4$ C 44.8, H 7.5, S 23.9. Es liegt also zweifellos das Trisulfon vor.

Phoron. Condensirt man 14 g Phoron mit 13 g Aethylmercaptan durch Einleiten von Chlorwasserstoff, so entsteht, wie sich aus dem Producte der Oxydation ergiebt, nicht das der vorstehend beschriebenen Reaction analoge Product, sondern das ungesättigte Mercaptol

4-Dithioäthyl-2.6-dimethyl-hepta-2.5-diën
(Phoronmercaptol),

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH.C(SC_2H_5)_2.CH:C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix},$$

ein wenig gefärbtes Oel, das durch mehrfach wiederholte Oxydation übergeht in

4-Diäthylsulfon-2.6-dimethyl-hepta-2.5-diën
(Phorondisulfon),

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:CH.C(SO_2C_2H_5)_2.CH:C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}.$$

Dasselbe wurde zunächst als ein Oel gewonnen, das nur langsam erstarrte. Die feste Ausscheidung wurde durch Verreiben mit etwas Aether vermehrt, auf Thon abgesogen und krystallisirte nun in schönen, grossen Krystallen aus Alkohol. Dieselben schmelzen bei 101° und sind leicht löslich in heissem Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser.

0.1784 g Sbst.: 0.3255 g CO_2, 0.1317 g H_2O. — 0.1482 g Sbst.: 0.2325 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{24}S_2O_4$. Ber. C 50.6, H 7.8, S 20.8.
Gef. » 49.8, » 8.2, » 21.4.

Einwirkung von Brom auf die Sulfone des Mesityloxyds und Phorons.

Löst man das vorher beschriebene Trisulfon des Mesityloxyds in Eisessig und fügt die vier Atomen entsprechende Menge Brom in Eisessig hinzu, so behält die Lösung auch nach wochenlangem Stehen Farbe und Geruch des Broms unverändert bei, und beim Verdünnen mit Wasser fällt aus ihr stets unverändertes Trisulfon nieder. Behandelt man dagegen das Disulfon des Phorons in gleicher Weise, so tritt zwar auch keine sofortige Addition ein, aber nach ca. 5—6 Tagen ist Farbe und Geruch des Broms völlig verschwunden; dagegen sind deutlich Nebel von Bromwasserstoff bemerkbar, und Wasser fällt aus der Lösung ein bromhaltiges Product. Dasselbe scheidet sich beim Versetzen der Lösung mit viel Wasser erst im Verlauf mehrerer Tage aus und lässt sich aus absolutem Alkohol gut umkrystallisiren. Es schmilzt bei 139—140° und hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{22}O_4S_2Br_2$. Danach hat entweder Substitution zweier Wasserstoffatome durch Brom oder Anlagerung von vier Atomen Brom und dann Abspaltung zweier Moleküle Bromwasserstoff stattgefunden. Nach letzterer Annahme wäre die Formel des Körpers die folgende:

$$(CH_3)_2C:CBr.C(SO_2C_2H_5)_2.CBr:C(CH_3)_2.$$

In jedem Falle ist die Verbindung als

Dibromphorondiäthylsulfon

zu bezeichnen.

Die Analyse ergab:

0.1510 g Sbst.: 0.1233 g AgBr.

$C_{13}H_{22}O_4S_2Br_2$. Ber. Br 34.4. Gef. Br 34.7.

Monobenzylidenaceton.

Das Ausgangsmaterial wurde nach der Methode von Claisen und Ponder[1]) durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Aceton erhalten. Da die Condensation bei aromatischen Verbindungen erfahrungsgemäss schwieriger verläuft, wurde das Verfahren hier etwas modificirt. 14.6 g Benzylidenaceton wurden in 25 ccm Eisessig gelöst, mit 13 g Mercaptan versetzt und mit etwa 10 g Chlorzink über Nacht stehen gelassen. Es zeigt sich, dass auch hier nicht nur Condensation der Ketogruppe mit zwei Molekülen Mercaptan, sondern ausserdem Anlagerung eines dritten Moleküls Mercaptan an die doppelte Bindung stattgefunden hat. Das entstandene Product:

[1]) Ann. d. Chem. 223, 139 [1884].

2.2.3-Trithioäthyl-4-phenylbutan (Benzylidenacetonsesquimercaptol), $CH_3.C(SC_2H_5)_2.CH(SC_2H_5).CH_2.C_6H_5$ [1]),

liefert bei einmaliger Oxydation mit kalter wässriger Lösung von Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure in vorzüglicher Ausbeute

2.2.3-Triäthylsulfon-4-phenylketon (Benzylidenacetontrisulfon), $CH_3.C(SO_2C_2H_5)_2.CH(SO_2C_2H_5).CH_2.C_6H_5$,

das sich beim Entfärben mit schwefliger Säure krystallinisch ausscheidet und aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisirt. Dieselben sind in kaltem Alkohol ziemlich wenig löslich, in Wasser unlöslich und schmelzen bei 154°.

Die Analyse ergab:

0.2700 g Sbst.: 0.4595 g CO_2, 0.1484 g H_2O. — 0.2427 g Sbst.: 0.4182 g CO_2. — 0.1369 g H_2O. — 0.1929 g Sbst.: 0.3362 g $BaSO_4$. — 0.2077 g Sbst.: 0.3578 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{26}S_3O_6$. Ber. C 46.8, H 6.3, S 23.4.
Gef. » 46.4, 46.3, » 6.2, 6.3, » 24.0, 23.7.

Die Formel des normalen Disulfons ergiebt bei der Berechnung $C_{14}H_{20}S_2O_4$: C 53.2, H 6.3, S 20.3, ist also ausgeschlossen.

Dibenzylidenaceton. Dasselbe wurde ebenfalls nach der Vorschrift von Claisen und Ponder[2]) aus Benzaldehyd und Aceton mit Natronlauge gewonnen. Es condensirt sich ebenfalls mit Mercaptan, wenn man 12 g in 75 ccm Eisessig löst und mit 7 g Mercaptan und Chlorzink über Nacht stehen lässt. Das Product ist jedoch wie sich zeigt, analog dem Phoronderivat zusammengesetzt und daher:

3-Dithioäthyl-1.5-diphenylpenta-1.4-diën (Dibenzylidenacetonmercaptol), $C_6H_5.CH{:}CH.C(SC_2H_5)_2.CH{:}CH.C_6H_5$.

Es liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in sehr guter Ausbeute ein krystallinisches Product, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

Es ist wie die Analysen zeigen:

3-Diäthylsulfon-1.5-diphenylpenta-1.4-diën (Dibenzylidenacetondisulfon), $C_6H_5.CH{:}CH.C(SO_2C_2H_5).CH{:}CH.C_6H_5$.

Dasselbe ist ein mikrokrystallinisches Pulver vom Schmp. 140—142°, das im Wasser sehr wenig, in heissem Alkohol sehr leicht löslich ist.

---

[1]) Siehe die Fussnote auf S. 1397.

[2]) Ann. d. Chem. **223**, 131 [1884].

Die Analysen ergaben:

0.1565 g Sbst.: 0.3562 g CO_2, 0.0801 g H_2O. — 0.1584 g Sbst.: 0.1800 g $BaSO_4$. — 0.1513 g Sbst.: 0.1773 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{24}S_2O_4$. Ber. C 62.4, H 5.9, S 15.9.
Gef. » 62.0, » 5.7, » 15.6, 16.2.

Einwirkung von Brom auf die Sulfone des Monobenzyliden- und Dibenzyliden-Acetons.

Löst man 3.2 g des oben beschriebenen Benzylidenacetontrisulfons in warmem Eisessig und fügt die für 2 Atome berechnete Menge (1.6 g) Brom in Eisessiglösung zu, so findet keine Entfärbung statt. Auch nach vierzehntägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur riecht die Flüssigkeit noch stark nach Brom. Entwickelung von Bromwasserstoff wurde nicht beobachtet. Wasser fällte aus dieser Lösung ein weisses Pulver, das aus Alkohol in massiven Nadeln vom Schmp. 153—154° krystallisirte, bromfrei war und sich als unverändertes Ausgangsproduct erwies.

Löst man 2 g Dibenzylidenacetondisulfon in warmem Eisessig und versetzt mit der für 4 Atome berechneten Menge (1.6 g) Brom in Eisessiglösung, so tritt zwar ebenfalls keine sofortige Entfärbung ein, aber nach vierzehntägigem Stehen ist Farbe und Geruch des Broms verschwunden. Hier wurde deutliche Bromwasserstoffentwickelung beobachtet. Aus dieser Flüssigkeit fällt Wasser ein weisses Pulver, das aus Alkohol in feinen, weissen, seidigen Nädelchen krystallisirt. Dieselben sind stark bromhaltig und schmelzen bei 173°.

Die Analysen ergaben, dass die Verbindung die Zusammensetzung $C_{21}H_{23}O_4S_2Br$ hat und also als

Monobromdibenzylidenacetondiäthylsulfon

zu bezeichnen ist.

I. 0.0225 g Sbst.: 0.0368 g AgBr. — II. 0.1060 g Sbst.: 0.0426 g AgBr.

$C_{21}H_{23}O_4S_2Br$. Ber. Br 16.2. Gef. Br I. 16.9, Br II. 16.3.

Merkwürdigerweise hat also hier Substitution nur eines Wasserstoffatomes durch Brom, beziehungsweise die Addition von Brom und darauf folgende Abspaltung von Bromwasserstoff nur an einer der beiden Doppelbindungen stattgefunden.

Benzylidenacetophenon. Löst man Benzylidenacetophenon, das durch Condensation von Benzaldehyd mit Acetophenon nach der Vorschrift von Claisen und Claparède[1]) bequem erhalten wird, in der fünffachen Menge Eisessig, fügt die für drei Moleküle berechnete Menge Aethylmercaptan hinzu und lässt das Gemisch nach dem völ-

[1]) Diese Berichte 14, 2461 [1881].

ligen Sättigen mit trocknem Salzsäuregas über Nacht stehen, so erhält man beim Eingiessen in Wasser ein öliges Mercaptol. Da die Zusammensetzung desselben für die Beurtheilung der Oxydationsproducte von Wichtigkeit war, wurde ein Theil desselben soweit als möglich gereinigt und analysirt. Es wurde, da es sich nicht unzersetzt destilliren liess, mit Aether aufgenommen, zur Entfernung der Salzsäure und des überschüssigen Mercaptans wiederholt mit sehr verdünnter, kalter Natronlauge und dann mit Wasser ausgeschüttelt. Dann wurde der Aether ohne Temperaturerhöhung im Vacuum entfernt und das zurückbleibende Oel ebenso getrocknet. Wie die Analyse ergiebt, hat das Benzylidenacetophenon, völlig analog den anderen, bisher untersuchten, einfach-ungesättigten Ketonen, drei Moleküle Mercaptan unter Abspaltung eines Moleküls Wasser aufgenommen, das Oel ist daher

1.1.2-Trithioaethyl-1.3-diphenylpropan (Benzylidenacetophenonsesquimercaptol),
$C_6H_5.CH_2.CH(SC_2H_5).C(SC_2H_5)_2.C_6H_5$ [1]).

0.1952 g Sbst.: 0.3548 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{28}S_3$. Ber. S 25.5. Gef. S 25.0.

Das Oel riecht bei längerem Stehen deutlich nach Mercaptan und ist leicht zersetzlich, woraus sich die etwas niedrige Analysenzahl erklärt. Jedenfalls lässt dieselbe keinen Zweifel, dass das Oel im Wesentlichen aus der Trithioäthylverbindung besteht, und dass dasselbe von einer Verbindung $C_6H_5.C(OH)(SC_2H_5).CH:CHC_6H_5$, deren Schwefelgehalt nur 11.8 pCt. betragen würde, keine wesentlichen Mengen enthalten kann.

Zur Oxydation löst man das Oel am besten in Tetrachlorkohlenstoff und schüttelt unter Kühlung mit allmählich zugesetzter, überschüssiger Permanganatlösung lange und intensiv. Beim Verdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs hinterbleibt ein hellbraunes Oel, das gewöhnlich bald erstarrt. Beim Umkrystallisiren des Productes erhält man zunächst reichliche Mengen schneeweisser, seidiger Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 156° schmelzen und in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich schwer, in heissem Alkohol leicht löslich sind. Wie die Analyse zeigt, haben sie die Zusammensetzung $C_{17}H_{18}O_3S$.

0.1144 g Sbst.: 0.0932 g $BaSO_4$. — 0.1358 g Sbst.: 0.0428 g $BaSO_4$.

$C_{17}N_{18}O_3S$. Ber. S 10.6. Gef. S 11.2, 11.0.

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, sind für diese Formel zunächst zwei Erklärungen möglich:

I. $C_6H_5.CH:CH.C(OH)(SO_2C_2H_5).C_6H_5$

II. $C_6H_5.CH_2.CH(SO_2C_2H_5).CO.C_6H_5$.

[1]) Siehe die Fussnote auf S. 1397.

Da die Bildung einer Verbindung von der Formel I aus der Trithioäthylverbindung allen bisher beobachteten Analogien widerspricht, andererseits aber das oxydirte Mercaptol sicherlich keine wesentlichen Mengen der sonst als Zwischenproduct nothwendig anzunehmenden Verbindung $C_6H_5.CH:CH.C(OH)(SC_2H_5).C_6H_5$ enthält (siehe oben), muss diese Formel als ausgeschlossen betrachtet werden. Dagegen entspricht die Bildung eines Körpers von der Formel II aus der normalen Trithioäthylverbindung dem Verhalten derartiger Mercaptole in zahlreichen analogen Fällen. Hiernach wird ein Theil des Mercaptols bei der Oxydation unter Rückbildung von Ketoverbindung gespalten und die Mercaptanreste irgendwie weiter oxydirt. Diese Spaltung kann natürlich nur die beiden unter Condensation an der Ketogruppe eingetretenen, nicht aber das an die Doppelbindung addirte Molekül Mercaptan entfernen, sodass als Zwischenproduct die Verbindung $C_6H_5.CH_2.CH(SC_2H_5).CO.C_6H_5$ entsteht.

In Einklang hiermit steht, dass sich der eben beschriebene Körper um so reichlicher bildet, je grösser die Möglichkeit hydrolysirender Wirkung der Permanganatlösung ist, d. h. bei nicht sorgfältiger Kühlung und bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure. Der Körper ist somit zu bezeichnen als

2-Aethylsulfon-1.3-diphenyl-propan-1-al (Benzylidenacetophenonketomonosulfon),

$C_6H_5.CH_2.CH(SO_2C_2H_5).CO.C_6H_5$.

Möglicherweise hängt die leichte Spaltbarkeit des Mercaptols auch hier damit zusammen, dass, ähnlich wie bei den Diketonderivaten[1]), die Nachbarschaft anderer Gruppen (Phenyl, Sulfon u. s. w.) die Beständigkeit der Mercaptolgruppe herabdrückt. Ist dies der Fall, so sollte man allerdings bei dem weiter unten behandelten Dypnon,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:CH.CO.C_6H_5 ,$$

diese Beeinflussung in noch stärkerem Maasse erwarten. Die Isolirung eines analogen schwefelarmen Oxydationsproductes ist bisher jedoch nur in diesem einen Falle gelungen.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen der eben beschriebenen Verbindung, die der Menge nach gewöhnlich das Hauptproduct der Oxydation darstellt, erhält man durch vorsichtiges Verdünnen in der Wärme einen zweiten Körper, der in Alkohol bedeutend leichter löslich ist, aber aus wenig heissem Alkohol in langen Nadeln krystallisirt. Nach mehrfachem Umkrystallisiren, schmilzt die Verbindung bei 125° und ist, wie die Analyse zeigt, das erwartete

[1]) Diese Berichte 33, 2983 [1900].

1.1.2-Triäthylsulfon-1.3-diphenylpropan (Benzyliden-acetophenontrisulfon),

$C_6H_5.CH_2.CH(SO_2C_2H_5).C(SO_2C_2H_5)_2.C_6H_5$.

0.0830 g Sbst.: 0.1230 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{28}S_3O_6$. Ber. S 20.3. Gef. S 20.4.

Dypnon. Das Ausgangsmaterial wurde in bekannter Weise durch Einleiten von Salzsäuregas in reines Acetophenon dargestellt. Mischt man Dypnon (10 g) mit der für drei Moleküle berechneten Menge Aethylmercaptan (9 g) und leitet Chlorwasserstoffgas ein, so tritt keine sichtbare Condensation ein. Man lässt daher 2—3 Tage unter Zusatz von Chlorzink stehen und giesst das Product in Wasser. Das ausgeschiedene Product ist, wie die Analyse zeigt,

1.1.2-Trithioäthyl-1.3-diphenylbutan (Dypnonsesquimercaptol),

$\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}>CH.CH(SC_2H_5).C(SC_2H_5)_2.C_6H_5$.

0.1254 g Sbst.: 0.2230 g $BaSO_4$.

$C_{29}H_{30}S_3$. Ber. S 24.6. Gef. S 24.4.

Löst man das Oel in Tetrachlorkohlenstoff und oxydirt in gewohnter Weise mit Kaliumpermanganat, so erhält man durch Abdampfen der Tetrachlorkohlenstoffschicht ein Oel, das bald krystallinisch erstarrt. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol, in welchem sie in der Kälte ziemlich wenig löslich ist, in farblosen Nadeln, die unlöslich in kaltem Wasser sind und bei 120—120.5° schmelzen. Nach der Analyse sind dieselben das erwartete normale Oxydationsproduct:

1.1.2-Triäthylsulfon-1.3-diphenylbutan (Dypnontrisulfon),

$\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}>CH.CH(SO_2C_2H_5).C(SO_2C_2H_5)_2.C_6H_5$.

0.1136 g Sbst.: 0.1668 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{30}S_3O_6$. Ber. S 19.8. Gef. S 20.2.

Die Isolirung eines Nebenproductes gelang hier nicht, doch soll die Untersuchung noch fortgesetzt werden.

210. H. v. Pechmann: Ueber Isocumalinsäure.

[Vorläufige Mittheil. aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 15. Mai.)

Löst man Cumalinsäureester in Ammoniak und kocht mit Natronlauge, so entsteht ein Pyridinderivat, Oxynicotinsäure[1]). Ein anderes Product erhält man, wie ich schon früher beobachtete, wenn man Cumalinsäuremethylester mit Ammoniak einige Zeit stehen lässt. Mit meinen damaligen Assistenten, den HHrn. Dr. Theobald und Dr. K. Jenisch, hatte ich festgestellt, dass die neue Verbindung sich von der Oxynicotinsäure, deren Bruttoformel sie besitzt, dadurch unterscheidet, dass sie mit Alkalien Ammoniak abspaltet, also keinen Pyridinring enthalten kann, und als zweiten Spaltkörper weder Cumalinsäure noch ein Zersetzungsproduct derselben, sondern ein Isomeres der Cumalinsäure liefert, welches kurz Isocumalinsäure genannt werden soll. Aus diesem Grunde kann die neue stickstoffhaltige Verbindung auch kaum das anfangs vermuthete Amid der Cumalinsäure sein.

Die weitere Verfolgung dieser Beobachtungen konnte erst vor einiger Zeit wieder aufgenommen werden. In diesen Zeilen theile ich die Hauptresultate, welche ich dabei in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Max Hauser[2]) erhalten habe, vorläufig mit, einerseits, weil andere Forscher auf naheliegendem Gebiet arbeiten, andererseits, weil ich wegen einiger neuer Beobachtungen die ausführliche Publication verschieben möchte.

Isocumalinsäureamid.

Dieses ist das Resultat länger dauernder Einwirkung von Ammoniak auf Cumalinsäuremethylester. Seidenglänzende, rothstichige Nadeln, die bei 230—234° unter Zersetzung schmelzen. Unlöslich in kalter Sodalösung.

$C_6H_5O_3N$. Ber. C 51.8, H 3.6, N 10.1.
Gef. » 51.7, » 3.8, » 10.2.

Derselbe Körper entsteht aus Cumalinsäurechlorid, wahrscheinlich neben etwas Amid der Cumalinsäure.

Isocumalinsäure

erhält man als Kaliumsalz beim Kochen des Amids mit Pottasche. Die freie Säure bildet farblose Nadeln, die leicht roth oder violet werden. Schmp. 170 - 180° unter Zersetzung.

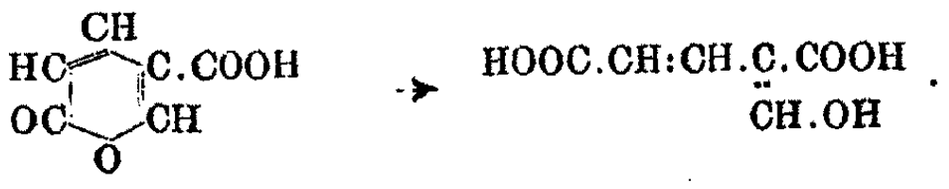
$C_6H_4O_4$. Ber. C 51.4, H 2.9.
Gef. » 51.4, » 2.9.

[1]) H. v. Pechmann u. W. Welsh, diese Berichte 17, 2384 [1885]. H. v. Pechmann, diese Berichte 18, 318 [1885].

[2]) Vgl. dessen Dissertation, »Ueber Isocumalinsäure«, Tübingen 1898.

Die Molekulargrösse entspricht vorstehender Formel, wie die Untersuchung des Methylesters ergab. Charakteristisch ist, dass dieser Ester durch Einwirkung von Methylalkohol auf die Säure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht. Einbasische Säure. Ferrichlorid ruft auch in Benzollösung eine violetrothe Farbenreaction hervor.

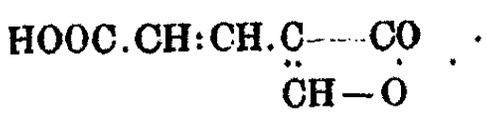
Die Verwandlung der Cumalinsäure über das Amid in die Isocumalinsäure kommt im Grunde darauf hinaus, dass Cumalinsäure zunächst durch Wasseraufnahme in Formylglutaconsäure übergeht:



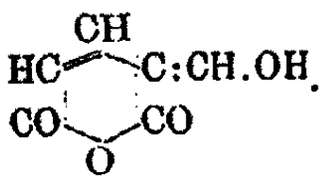
Letztere kann dann auf dreierlei Weise Wasser wieder abspalten:

1. Zwischen der Oxymethylengruppe und dem entfernten Carboxyl: dann entsteht wieder Cumalinsäure.

2. Zwischen dem Oxymethylen und dem benachbarten Carboxyl: dies führt zu der β-Lactonsäure:



3. Zwischen den beiden Carboxylen: so entsteht Oxymethylenglutaconsäureanhydrid:

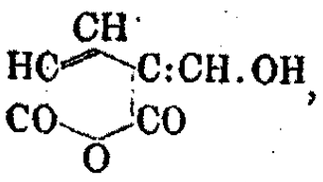


Eine der beiden unter 2. und 3. genannten Formeln muss der Isocumalinsäure zukommen. Dass zwei andere Möglichkeiten, welche zu α-Diketonen mit einem Trimethylen- resp. Pentamethylen-Ring führen, auszuschliessen sind, soll später discutirt werden.

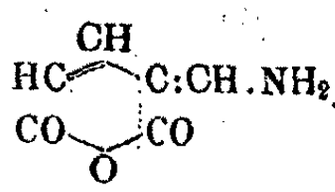
Gegen die β-Lactonsäureformel spricht die Entstehung der Isocumalinsäure in alkalischer Lösung, obwohl dies auch nicht gerade für die Anhydridformel einnehmen kann. Dagegen steht die Eisenreaction nur mit der Anhydridformel in Einklang. Noch mehr spricht für die letztere das Verhalten des Isocumalinsäureamids. Dieses entsteht aus der Isocumalinsäure mit Ammoniak fast augenblicklich, was dafür spricht, dass es nicht das Amid der Cumalinsäure sein kann.

Je nachdem man die Isosäure als β-Lactonsäure (I) oder als das Anhydrid einer Glutaconsäure (II) auffasst, wird der oben genannte stickstoffhaltige Körper entweder als die Lactonsäure (III) oder als Aminomethylenglutaconsäureanhydrid (IV) zu formuliren sein:

(I) HOOC.CH:CH.C(:CH).CO(:O)

(II) 

(III) HOOC.CH:CH.C(:CH).CO(:NH)

(IV) 

Die Unlöslichkeit der Verbindung in kalter Soda ist aber mit der β-Lactamformel (III) nicht vereinbar. Daraus folgt, dass die Isocumalinsäure Oxymethylenglutaconsäureanhydrid (II) ist, was übrigens mit allem Vorbehalt hingestellt sein soll.

Es wurden Abkömmlinge der Isocumalinsäure dargestellt, namentlich mit Anilin und *o*-Toluylendiamin, deren Studium zu dem nämlichen Resultat hinsichtlich der Constitution der Säure geführt hat. Darüber soll baldigst ausführlich berichtet werden. Es ist auch eine erneute Untersuchung über die Cumalinsäure selbst, welche zu unvermutheten Resultaten zu führen verspricht, in Angriff genommen worden.

---

211. L. W. Winkler: Die Löslichkeit der Gase in Wasser. [Dritte Abhandlung[1]].

(Vorgelegt in der ungarisch. Academie der Wissenschaften am 18. Dec. 1900.)

[Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium des Hrn. Prof. C. v. Than in Budapest.]

(Eingegangen am 25. April 1901.)

IV. Atmosphärische Luft in Wasser.

In der zweiten einschlägigen Abhandlung berichtete ich über die Löslichkeitsverhältnisse des atmosphärischen Stickstoffs[2]) und des Sauerstoffs in Wasser; auf Grund des Gesetzes von Henry-Dalton lässt sich nun aus diesen Daten der Absorptions-Coëfficient (β) und die Löslichkeit (β′) der Luft auf einfache Weise berechnen. Die Resultate der Berechnungen sind folgende:

---

[1]) Erste Abhandlung, diese Berichte 24, 89 [1893]; zweite Abhandlung, 24, 3602 [1893].

[2]) Unter atmosphärischem Stickstoff soll der aus Luft dargestellte, Argon usw. haltige Stickstoff verstanden werden.

t	β	β'	t	β	β'	t	β	β'
0°	0.02881	0.02864	34°	0.01522	0.01443	68°	0.01166	0.00838
1	2808	2790	35	1503	1420	69	1161	0820
2	2738	2719	36	1484	1398	70	1156	0801
3	2670	2651	37	1467	1377	71	1151	0783
4	2606	2585	38	1449	1356	72	1147	0763
5	2543	2521	39	1434	1336	73	1144	0745
6	2482	2459	40	1418	1315	74	1140	0725
7	2424	2401	41	1404	1297	75	1137	0705
8	2369	2344	42	1389	1278	76	1134	0685
9	2316	2289	43	1376	1259	77	1131	0664
10	2264	2237	44	1363	1242	78	1129	0644
11	2217	2188	45	1351	1224	79	1127	0622
12	2171	2141	46	1339	1206	80	1126	0600
13	2127	2096	47	1328	1190	81	1124	0577
14	2085	2052	48	1317	1173	82	1123	0554
15	2045	2011	49	1307	1156	83	1121	0530
16	2005	1972	50	1297	1140	84	1120	0506
17	1970	1932	51	1288	1124	85	1119	0481
18	1935	1895	52	1279	1108	86	1118	0455
19	1901	1860	53	1269	1092	87	1116	0428
20	1869	1826	54	1261	1075	88	1115	0401
21	1838	1794	55	1253	1059	89	1114	0373
22	1808	1762	56	1245	1043	90	1113	0343
23	1779	1731	57	1237	1026	91	1112	0314
24	1751	1700	58	1230	1010	92	1111	0283
25	1724	1671	59	1223	0994	93	1110	0251
26	1698	1643	60	1216	0978	94	1110	0219
27	1674	1616	61	1209	0961	95	1109	0185
28	1650	1589	62	1202	0943	96	1108	0149
29	1627	1563	63	1195	0926	97	1107	0114
30	1606	1539	64	1189	0909	98	1107	0077
31	1583	1514	65	1182	0892	99	1106	0040
32	1562	1490	66	1177	0874	100	1105	0000
33	1542	1466	67	1171	0855			

Bunsen berechnete die Absorptions-Coëfficienten der Luft aus dem Absorptions-Coëfficienten des Stickstoffs und der chemischen Zusammensetzung der aus dem Wasser ausgekochten Luft[1]). Da er bezüglich des Stickstoffs zu kleine Werthe fand, sind natürlicherweise auch die Absorptions-Coëfficienten der Luft zu klein. Vergleichshalber mögen hier einige Daten stehen:

t	Absorptions-Coëfficient nach Bunsen	nach meinen Versuchen
0°	0.02471	0.02881
5	0.02179	0.02543
10	0.01953	0.02264
15	0.01795	0.02045
20	0.01704	0.01869

In Anbetracht der Wichtigkeit der Löslichkeitsverhältnisse von Luft in Wasser berechnete ich auch auf Grund der Absorptions-Coëfficienten des Sauerstoffs und atmosphärischen Stickstoffs, ferner

[1]) Bunsen, »Gasometrische Methoden« II. Ausgabe, 289.

auf Grund des Sauerstoffgehaltes (20.96 pCt.) der Luft, wie viel Sauerstoff und atmosphärischen Stickstoff 1000 ccm Wasser lösen, wenn der Barometerstand 760 mm beträgt und dabei die Höhe der Wassersäule verschwindend klein ist:

t	Sauerstoff	atmosphär. Stickstoff	Summe	t	Sauerstoff	atmosphär. Stickstoff	Summe
0	ccm	ccm	ccm	0	ccm	ccm	ccm
0	10.19	18.45	28.64	51	3.79	7.45	11.24
1	9.91	17.99	27.90	52	3.74	7.34	11.08
2	9.64	17.55	27.19	53	3.68	7.24	10.92
3	9.39	17.12	26.51	54	3.62	7.13	10.75
4	9.14	16.71	25.85	55	3.56	7.03	10.59
5	8.91	16.30	25.21	56	3.51	6.92	10.43
6	8.68	15.91	24.59	57	3.45	6.81	10.26
7	8.47	15.54	24.01	58	3.39	6.71	10.10
8	8.26	15.18	23.44	59	3.34	6.60	9.94
9	8.06	14.83	22.89	60	3.28	6.50	9.78
10	7.87	14.50	22.37	61	3.22	6.39	9.61
11	7.69	14.19	21.88	62	3.16	6.27	9.43
12	7.52	13.89	21.41	63	3.10	6.16	9.26
13	7.35	13.61	20.96	64	3.04	6.05	9.09
14	7.19	13.33	20.52	65	2.98	5.94	8.92
15	7.04	13.07	20.11	66	2.92	5.82	8.74
16	6.89	12.83	19.72	67	2.85	5.70	8.55
17	6.75	12.57	19.32	68	2.79	5.59	8.38
18	6.61	12.34	18.95	69	2.73	5.47	8.20
19	6.48	12.12	18.60	70	2.66	5.35	8.01
20	6.35	11.91	18.26	71	2.60	5.23	7.83
21	6.23	11.71	17.94	72	2.53	5.10	7.63
22	6.10	11.52	17.62	73	2.47	4.98	7.45
23	5.98	11.33	17.31	74	2.40	4.85	7.25
24	5.86	11.14	17.00	75	2.33	4.72	7.05
25	5.75	10.96	16.71	76	2.26	4.59	6.85
26	5.64	10.79	16.43	77	2.19	4.45	6.64
27	5.54	10.62	16.16	78	2.12	4.32	6.44
28	5.43	10.46	15.89	79	2.04	4.18	6.22
29	5.33	10.30	15.63	80	1.97	4.03	6.00
30	5.24	10.15	15.39	81	1.89	3.88	5.77
31	5.15	9.99	15.14	82	1.81	3.73	5.54
32	5.07	9.83	14.90	83	1.73	3.57	5.30
33	4.99	9.67	14.66	84	1.65	3.41	5.06
34	4.91	9.52	14.43	85	1.57	3.24	4.81
35	4.83	9.37	14.20	86	1.48	3.07	4.55
36	4.76	9.22	13.98	87	1.39	2.89	4.28
37	4.69	9.08	13.77	88	1.30	2.71	4.01
38	4.62	8.94	13.56	89	1.21	2.52	3.73
39	4.55	8.81	13.36	90	1.11	2.32	3.43
40	4.48	8.67	13.15	91	1.02	2.12	3.14
41	4.42	8.55	12.97	92	0.92	1.91	2.83
42	4.35	8.43	12.78	93	0.81	1.70	2.51
43	4.28	8.31	12.59	94	0.71	1.48	2.19
44	4.22	8.20	12.42	95	0.60	1.25	1.85
45	4.15	8.09	12.24	96	0.48	1.01	1.49
46	4.09	7.97	12.06	97	0.37	0.77	1.14
47	4.03	7.87	11.90	98	0.25	0.52	0.77
48	3.97	7.76	11.73	99	0.13	0.27	0.40
49	3.91	7.65	11.56	100	0.00	0.00	0.00
50	3.85	7.55	11.40				

Was den Sauerstoffgehalt der im Wasser gelösten Luft betrifft, so fand Bunsen, dass das aus mit Luft gesättigtem Wasser ausgekochte Gas, unabhängig von der beim Sättigen herrschenden Temperatur (1—23°), 34.91 pCt. Sauerstoff enthält. Nun führte ich jedoch schon in einer früheren Abhandlung aus[1]), dass sich aus directen Versuchen ergiebt, dass der Sauerstoffgehalt der ausgekochten Luft mit Zunahme der Temperatur abnimmt. Zu ähnlichem Resultate gelangt man, wenn man aus den Absorptions-Coëfficienten des Sauerstoffs und des atmosphärischen Stickstoffs, den Sauerstoffgehalt der gelösten Luft berechnet. Aus diesen Berechnungen folgt nämlich, dass bei Temperaturen zwischen 0—100° der Sauerstoffgehalt (n) der gelösten Luft am einfachsten durch folgende lineare Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$n = 35.47 - 0.0338\,t.$$

Vergleichen wir nun von 10 zu 10° die mit der Formel berechneten Werthe mit den aus den Absorptions-Coëfficienten berechneten:

t	nach der Formel berechnet	aus dem Absorptions-Coëfficienten berechnet	Differenz
°	pCt.	pCt.	pCt.
0	35.47	35.58	+0.11
10	35.13	35.19	+0.06
20	34.79	34.79	±0.00
30	34.46	34.05	−0 41
40	34.12	34.09	+0.06
50	33.78	33.78	±0.00
60	33.44	33.55	+0.10
70	33.10	33.25	+0.15
80	32.77	32.80	+0.03
90	32.43	32.44	+0.01
100	32.09	32.25	+0.16

Wie ersichtlich, ist die Uebereinstimmung entsprechend, ausgenommen bei 30°, wo die Differenz eine merkbare ist.

V. Stickoxyd in Wasser.

Die gebräuchliche Darstellungsweise des Stickoxyds besteht wie bekannt darin, dass man mit aus verdünnter Salpetersäure durch Kupfer entwickeltem Stickoxyd eine concentrirte Ferrosulfatlösung sättigt und sodann durch gelindes Erwärmen das Gas wieder austreibt. Jedoch ist auch das auf diese Weise dargestellte Stickoxyd nicht ganz rein, da beim Erwärmen das Ferrosulfat einen kleinen Theil des Stickoxydes reducirt, wovon ich mich durch directe Versuche überzeugte.

[1]) Diese Berichte 21, 2851 [1888].

Nach meinen Erfahrungen kann ganz reines Stickoxyd durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Jodwasserstoff entwickelt werden:

$$HNO_2 + HJ = H_2O + J + NO.$$

Zur Darstellung des Gases giesst man in einen kleinen Fractionirkolben verdünnte Kaliumjodid- und Kaliumnitrit-Lösung und befestigt sodann mit einem Kautschukstöpsel in dem Kolben eine mit einem Hahn versehene Trichterröhre, welche mit 50-procentiger Schwefelsäure beschickt ist. Durch behutsames Oeffnen des Hahnes wird die Säure tropfenweise in die Flüssigkeit gebracht. Das entwickelte Gas wird durch Natronlauge gewaschen. Wenn man darauf achtet, dass der schädliche Raum im Apparate möglichst klein sei, so kann das Gas nach einige Minuten langem Entwickeln in einen Quecksilbergasometer geleitet werden. Zu den Messungen wurde das so dargestellte, als vollständig rein erwiesene Stickoxyd benützt.

Die Messungen wurden mit einem dritthalb Liter fassenden Absorptiometer ausgeführt. Das Absorptiometer erwies sich als vollständig luftleer. Das Gewicht des im Absorptiometer enthaltenen Wassers betrug 1904.82 g; das Volum des eingeführten Stickoxydes 411.85 ccm. Höhe der Wassersäule 125 mm; α und $\alpha' = 0.003670$.

Aus Vorversuchen überzeugte ich mich, dass das Stickoxyd auf Wasser langsam chemisch einwirkt und dementsprechend die ursprüngliche Menge des Stickoxydes fortwährend abnimmt. Damit der hierdurch entstehende Fehler eliminirt werde, wurden die Messungen auf folgende Weise bewerkstelligt:

Nach Beschickung des Absorptiometers mit dem Gase wurde möglichst schnell der scheinbare Absorptions-Coëfficient in der Nähe von 20° bestimmt. Den scheinbaren Absorptions-Coëfficienten fand ich nach 2¼ Stunden bei 20.02° zu 0.04709. Hierauf wurden die Messungen bei 0°, 10° und 30° ausgeführt, und dann wieder der scheinbare Absorptions-Coëfficient bei 20° bestimmt; als Resultat ergab sich, dass der scheinbare Absorptions-Coëfficient des Stickoxydes nach 41¾ Stunden bei 20.03° 0.04793 beträgt. Wächst also der scheinbare Absorptions-Coëfficient innerhalb 39½ Stunden um 0.00084, so ergiebt sich der wahre Absorptions-Coëfficient des Stickoxydes bei 20.02° zu $0.04709 - 0.00005 = 0.04704$. Aus diesen Versuchen folgt ferner, dass im Durchschnitte stündlich 0.0275 ccm Stickoxyd verschwanden, aus welchem Werthe, unter Berücksichtigung der vom Beginne des Versuches an vergangenen Zeit, auch aus den bei 0°, 10° und 30° ausgeführten Versuchen, der wahre Absorptions-Coëfficient berechnet werden kann. In ähnlicher Weise wurde auch bei den anderen Messungen verfahren. Die gesammte Versuchszeit betrug 90¾ Stunden, unter welcher Zeit im Ganzen 2.10 ccm Stickoxyd verschwanden. Die Resultate der Messungen sind in Anbetracht der erwähnten Correction, die folgenden:

t	Gelöstes Gas	Volumen des Wassers	Druck	Absorptions-Coëfficient
0	ccm	ccm	mm	
0.07	83.24	1905.05	449.99	0.07380
0.07	83.20	1905.05	450.02	0.07376
0.07	82.91	1905.05	450.38	0.07345
10.02	69.49	1905.32	485.28	0.05712
10.05	69.43	1905.32	485.40	0.05706
9.99	69.34	1905.32	485.42	0.05700
19.93	61.09	1908.09	517.18	0.04705
20.02	61.12	1908.13	517.41	0.04705
20.12	61.10	1908.17	517.52	0.04703
30.02	55.13	1912.92	547.70	0.03999
29.99	55.27	1912.92	547.45	0.04011
30.02	55.13	1912.92	547.70	0.03999
39.91	51.08	1919.43	576.31	0.03509
39.95	51.21	1919.45	576.20	0.03519
40.02	50.97	1919.50	576.72	0.03499
50.00	48.32	1927.58	607.42	0.03137
50.07	48.71	1927.65	607.07	0.03164
50.05	48.52	1927.63	607.19	0.03151
59.88	47.99	1936.92	636.30	0.02959
59.97	48.17	1937.01	636.22	0.02971
59.97	47.58	1937.01	637.00	0.02931
70.00	47.74	1947.79	668.28	0.02787
70.07	48.36	1947.87	667.29	0.02828
70.07	48.10	1947.87	667.72	0.02811
79.85	48.47	1959.63	698.71	0.02690
79.85	48.72	1959.63	698.29	0.02706

Mittelwerthe der Versuche.

0.07°	0.07367	50.04°	0.03151
10.02°	0.05706	59.94°	0.02954
20.02°	0.04704	70.05°	0.02809
30.01°	0.04003	79.85°	0.02698
39.96°	0.03509		

Auf Grund dieser Werthe berechnete Interpolations-Formeln:

Gültig von

$0 - 20^0$ $\beta = 0.07381 - 0.0020065\ t + 0.00003345\ t^2$

$10 - 30^0$ $\beta = 0.05709 - 0.0011535\ (t-10) + 0.00001505\ (t-10)^2$

$20 - 40^0$ $\beta = 0.04706 - 0.0008045\ (t-20) + 0.00001025\ (t-20)^2$

$30 - 50^0$ $\beta = 0.04004 - 0.0005680\ (t-30) + 0.00000710\ (t-30)^2$

$40 - 60^0$ $\beta = 0.03507 - 0.0004335\ (t-40) + 0.00000785\ (t-40)^2$

$50 - 70^0$ $\beta = 0.03152 - 0.0002250\ (t-50) + 0.00000270\ (t-50)^2$

$60 - 80^0$ $\beta = 0.02954 - 0.0001610\ (t-60) + 0.00000170\ (t-60)^2$

Von 0—80° wurden die Absorptions-Coëfficienten mit diesen Formeln berechnet, von 80—100° dagegen durch graphische Extrapolation bestimmt.

t	β	β'	t	β	β'	t	β	β'
0	0.07381	0.07337	34	0.03784	0.03587	68	0.02836	0.02038
1	7184	7137	35	3734	3529	69	2823	1993
2	6993	6944	36	3685	3471	70	2810	1947
3	6809	6759	37	3638	3415	71	2798	1902
4	6632	6579	38	3593	3360	72	2785	1853
5	6461	6406	39	3549	3306	73	2773	1805
6	6298	6240	40	3507	3254	74	2762	1756
7	6140	6080	41	3465	3201	75	2751	1706
8	5990	5927	42	3424	3149	76	2740	1655
9	5846	5780	43	3385	3099	77	2729	1602
10	5709	5640	44	3347	3049	78	2719	1549
11	5587	5515	45	3311	3000	79	2709	1495
12	5470	5395	46	3276	2952	80	2700	1439
13	5357	5279	47	3243	2906	81	2691	1383
14	5250	5168	48	3211	2860	82	2683	1325
15	5147	5061	49	3181	2815	83	2676	1267
16	5049	4959	50	3152	2771	84	2670	1207
17	4956	4863	51	3128	2730	85	2665	1146
18	4868	4770	52	3104	2689	86	2660	1083
19	4785	4682	53	3082	2649	87	2656	1019
20	4706	4599	54	3060	2609	88	2652	0953
21	4625	4513	55	3040	2570	89	2650	0886
22	4545	4428	56	3021	2531	90	2648	0817
23	4469	4346	57	3003	2492	91	2646	0746
24	4395	4267	58	2985	2453	92	2644	0673
25	4323	4189	59	2969	2414	93	2642	0597
26	4254	4114	60	2954	2375	94	2640	0519
27	4188	4042	61	2938	2335	95	2638	0439
28	4124	3972	62	2922	2294	96	2636	0356
29	4063	3904	63	2906	2253	97	2634	0271
30	4004	3838	64	2891	2211	98	2632	0183
31	3947	3774	65	2877	2169	99	2630	0093
32	3891	3710	66	2863	2126	100	2628	0000
33	3837	3648	67	2849	2082			

Bunsen bestimmte die Löslichkeitsverhältnisse des Stickoxydes im Wasser nicht.

VI. Kohlenoxyd in Wasser.

Das zu den Messungen verwendete Kohlenoxyd wurde aus Natriumformiat resp. Bleiformiat mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt. Das Gas wurde mit Lauge gewaschen. Die Reinheit desselben wurde endiometrisch erwiesen.

Die Versuche wurden mit einem und demselben Absorptiometer ausgeführt, welches dreimal vom Neuen beschickt wurde. Im ersten Falle war das Gewicht des im Absorptiometer enthaltenen Wassers 2112.77 g, das Volumen des Kohlenoxydes 408.62 ccm, die Höhe der Wassersäule 132 mm. Im zweiten Falle betrug das Gewicht des Wassers 1945.16 g, das Volumen des Gases 393.93 ccm, die Höhe der Wassersäule 130 mm; im dritten Falle das Gewicht des Wassers 1868.66 g, das Volumen des Gases 401.43 ccm, die Höhe der Wassersäule 128 mm. Das Absorptiometer war nach dem Auskochen in allen drei Fällen vollständig luftleer; α und $\alpha' = 0.003670$.

Interessant ist es, dass bei höheren Temperaturen (über 60°) das Kohlenoxyd auf Wasser eine schwache chemische Wirkung ausübte; bei den Versuchen bei 70 und 80° wurde auch hierauf Rücksicht genommen (vergl. Stickoxyd). Das Resultat der Messungen ist:

t	Gelöstes Gas	Volumen des Wassers	Druck	Absorptions-Coëfficient
0	ccm	ccm	mm	
0.17	71.63	2113.04	733.43	0.03513
0.17	71.68	2113.04	733.40	0.03515
0.17	71.59	2113.04	733.51	0.03511
0.07	40.49	1868.89	465.08	0.03540
0.02	40.58	1868.89	464.88	0.03550
0.02	40.52	1868.89	464.96	0.03544
10.02	60.96	2113.33	782.19	0.02803
10.01	60.86	2113 33	782.32	0.02797
10.02	60.94	2113.33	782.22	0.02802
10.10	34.10	1869.17	490.16	0.02829
10.03	34.04	1869.15	490.10	0.02824
10.07	34.04	1869.16	490.18	0.02824
20 03	53.56	2116.45	831.59	0.02313
20.01	53 54	2116.44	831.53	0.02312
20.00	53.70	2116.44	831.22	0.02320
19.97	29.39	1871.88	515.89	0.02315
20.02	29.52	1871.90	515.21	0.02326
20.02	29.54	1871.90	515.18	0.02328
29.97	49.19	2121.74	882.36	0.01997
30.03	49.20	2121.78	882.60	0.01997
30.08	49.14	2121.81	882.92	0.01994
30.02	30.91	1953.44	600.97	0.02001
30.02	30.90	1953.44	601.00	0.02000
30.02	30.67	1953.44	601.21	0.01985
30.10	26.68	1876.65	539.93	0.02001
30.07	26.68	1876.64	540.02	0.02001
30.07	26.62	1876.64	539.92	0.01997
39.77	46.54	2128 86	936.00	0.01775
39.68	46.53	2128.79	935.65	0.01775
39.62	46.59	2128.74	935.25	0.01778
40.00	28.97	1960.14	630.99	0.01780
39.99	28.94	1960.14	631.03	0.01779
39.97	28.80	1960.12	631.23	0.01769
40.02	24.88	1883.06	566.44	0.01773
39.97	24.99	1883.03	566.16	0.01782
39.95	24.91	1883.02	566.25	0.01780
50.04	45.16	2138.07	995.39	0.01613
50.00	45.34	2138.03	994.70	0.01620
50.03	45.02	2138.06	995.48	0.01608
49.88	23.71	1890.88	593.47	0.01606
49.92	23.95	1890.92	593.20	0.01623
49.98	23.93	1890.97	593.38	0.01621
60.04	44.65	2148.55	1057.14	0.01494
59.95	44.47	2148.51	1057.49	0.01488
59.91	44.32	2148.42	1057.64	0.01483
80.00	24.32	1922.61	677.53	0.01419
79.95	24.65	1922.56	676.81	0.01440

Mittelwerthe:

0.10°	0.03529	39.88°	0.01777
10.04°	0.02813	49.98°	0.01615
20.01°	0.02319	60.00°	0.01488
30.04°	0.01997	79.97°	0.01430

Aus diesen Werthen berechnete Interpolations-Formeln:

Gültig von

$0 - 20^0$ $\beta = 0.03537 - 0.000833\ t + 0.0000112\ t^2$

$10 - 30^0$ $\beta = 0.02816 - 0.000585\ (t - 10) + 0.0000088\ (t - 10)^2$

$20 - 40^0$ $\beta = 0.02319 - 0.000370\ (t - 20) + 0.0000049\ (t - 20)^2$

$30 - 50^0$ $\beta = 0.01998 - 0.000255\ (t - 30) + 0.0000082\ (t - 30)^2$

$40 - 60^0$ $\beta = 0.01775 - 0.000177\ (t - 40) + 0.0000017\ (t - 40)^2$

Bis 60° wurden die Absorptions-Coëfficienten des Kohlenoxyds mit diesen Formeln berechnet; von 60—70° bestimmte ich dieselben vermittelst graphischer Interpolation, von 80—100° durch graphische Extrapolation.

t	β	β'	t	β	β'	t	β	β'
0°								
0	0.03537	0.03516	34	0.01899	0.01801	68	0.01443	0.01037
1	3155	3433	35	1877	1774	69	1441	1017
2	3375	3352	36	1855	1747	70	1440	0998
3	3297	3278	37	1834	1721	71	1439	0978
4	3222	3196	38	1813	1696	72	1438	0957
5	3149	3122	39	1794	1671	73	1437	0935
6	3078	3050	40	1775	1647	74	1436	0913
7	3009	2979	41	1757	1623	75	1435	0890
8	2942	2911	42	1739	1599	76	1434	0866
9	2878	2846	43	1722	1576	77	1433	0841
10	2816	2782	44	1706	1554	78	1432	0816
11	2757	2722	45	1690	1531	79	1431	0790
12	2701	2664	46	1674	1509	80	1430	0762
13	2646	2607	47	1659	1486	81	1429	0734
14	2593	2553	48	1644	1464	82	1428	0705
15	2543	2501	49	1629	1442	83	1427	0675
16	2494	2450	50	1615	1420	84	1426	0645
17	2448	2402	51	1601	1397	85	1425	0613
18	2402	2354	52	1587	1375	86	1424	0580
19	2360	2309	53	1574	1353	87	1423	0546
20	2319	2266	54	1561	1331	88	1422	0511
21	2281	2226	55	1548	1309	89	1421	0475
22	2244	2186	56	1535	1286	90	1420	0438
23	2208	2147	57	1523	1264	91	1419	0400
24	2174	2111	58	1511	1242	92	1418	0361
25	2142	2076	59	1500	1220	93	1417	0320
26	2110	2041	60	1488	1197	94	1416	0278
27	2080	2008	61	1478	1175	95	1415	0235
28	2051	1975	62	1470	1154	96	1414	0191
29	2024	1945	63	1464	1135	97	1413	0145
30	1998	1915	64	1459	1116	98	1412	0098
31	1972	1885	65	1454	1096	99	1411	0050
32	1947	1857	65	1450	1077	100	1410	0000
33	1923	1829	67	1446	1057			

Die gefundenen Werthe vergleichen wir mit den Werthen Bunsen's[1]) im Folgenden:

t	Absorptions-Coëfficient nach Bunsen	nach meinen Versuchen
5.8°	0.028636	0.03092
8.6	0.027125	0.02904
9.0	0.026855	0.02878
17.4	0.023854	0.02430
18.4	0.023147	0.02385
27.0	0.022907	0.02244

VII. Methan in Wasser.

Das Methan wurde aus Zinkmethyl durch Zersetzen mit luftfreiem Wasser dargestellt. Das so erhaltene Gas enthielt jedoch Methyljodid-Dämpfe, weshalb es über im Vacuum ausgeglühte, granulirte Holzkohle geleitet wurde, welche das Methyljodid vollständig zurückhielt. Das Gas erwies sich zufolge der Analyse als rein:

	Gefunden	Berechnet
Angewandtes Gas . . .	8.31 ccm	8.25 ccm,
Gebildetes Kohlendioxyd.	8.17 »	8.25 »
Contraction	16.65 »	16.50 »

Das im Absorptiometer enthaltene Wasser betrug 2066.17 ccm, die Menge des Methans 288.70 ccm, die Höhe der Wassersäule 130 mm, der Druck der im Absorptiometer enthaltenen Luft 0.11 mm. Bei Controllversuchen war die Wassermenge 2097.86 g, das Volum des Methans 279.99 ccm, die Höhe der Wassersäule 132 mm, der Druck der im Absorptiometer verbliebenen Luft war bei 21.4° 5.34 mm.

Die Versuchsresultate sind in der Tabelle auf S. 1418 zusammengestellt.

Die Mittelwerthe der Messungen sind:

0.27°	0.05519	50.03°	0.02133
9.99°	0.01178	59.98°	0.01954
20.01°	0.03307	70.02°	0.01825
30.02°	0.02761	80.00°	0.01770
40.02°	0.02368		

[1]) Bunsen, Gasometrische Methoden. II. Aufl. S. 212.

t	Gelöstes Gas	Volum des Wassers	Druck	Absorptions-Coëfficient
0	ccm	ccm	mm	
0.25	64.90	2066.43	431.81	0.05528
0.30	64.86	2066.43	431.90	0.05523
0.23	67.69	2098.12	444.58	0 05515
0.27	67.69	2098.12	444.55	0.05516
0.28	67.65	2098.12	444.62	0.05511
9.98	53.35	2066.71	469.59	0.04178
10.00	53.43	2066.71	469.42	0.04186
10.00	53.28	2066.71	469.71	0.04171
20.08	45.52	2069.78	505.46	0.03307
20.00	45.58	2069.75	505.26	0 03312
20.00	45.68	2069.75	505.09	0.03321
19.98	45.54	2069.75	504.99	0.03311
20.05	45.49	2069.77	505.19	0.03305
20.02	45.39	2069.76	505.34	0.03298
20.00	47.83	2101.49	523.86	0.03302
20.00	47.88	2101.49	523.66	0.03307
20.00	47.79	2101.49	523.86	0.03299
29.95	40.67	2074.92	538.90	0.02764
30.10	40.65	2075.00	539.25	0.02761
30.00	40.61	2074.95	539.10	0.02759
40.02	37.31	2082.09	573.54	0.02375
40.03	37.15	2082.10	573.95	0 02363
40.00	37.21	2082.08	573.77	0.02367
50.08	35.70	2090.93	608.54	0.02132
50.00	35.77	2090.86	608.24	0.02137
50.00	35.65	2090.86	608.54	0.02129
60.03	35.09	2101.14	644.69	0.01969
59.93	34.61	2101.04	645.77	0.01939
60.00	35.20	2101.11	644.45	0.01977
59.95	36.93	2133.29	676.49	0.01945
60.02	37.07	2133.47	676.23	0.01953
59.95	36.87	2133.29	676.65	0.01941
70.00	35.03	2112.78	682.54	0.01846
70.00	34.45	2112.78	683.94	0.01816
70.05	34.43	2112.84	684.12	0.01811
80.00	35.78	2125.82	725.54	0.01763
80.02	35.69	2125.84	722.20	0.01767
79.97	35.91	2125.79	721.44	0.01779

Aus diesen Werthen berechnete Interpolations-Formeln:

Gültig von

$0 - 20^0$ $\beta = 0.05563 - 0.0016445\ t + 0.00002585\ t^2$

$10 - 30^0$ $\beta = 0.04177 - 0.0010305\ (t - 10) + 0.00001615\ (t - 10)^2$

$20 - 40^0$ $\beta = 0.03308 - 0.0006225\ (t - 20) + 0.00000765\ (t - 20)^2$

$30 - 50^0$ $\beta = 0.02762 - 0.0004720\ (t - 30) + 0.00000790\ (t - 30)^2$

$40 - 60^0$ $\beta = 0.02369 - 0.0002625\ (t - 40) + 0.00000275\ (t - 40)^2$

$50 - 70^0$ $\beta = 0.02134 - 0.0002055\ (t - 50) + 0.00000255\ (t - 50)^2$

$60 - 80^0$ $\beta = 0.01954 - 0.0001660\ (t - 60) + 0.00000370\ (t - 60)^2$

Die in folgender Tabelle enthaltenen Werthe sind von $0-80^0$ mit Benützung dieser Interpolations-Formeln berechnet; die Werthe über 80^0 wurden durch graphische Extrapolation gewonnen.

t	β	β'	t	β	β'	t	β	β'
0°	0.05563	0.05530	34°	0.02586	0.02452	68°	0.01846	0.01327
1	5401	5366	35	2546	2406	69	1836	1296
2	5244	5208	36	2508	2362	70	1825	1265
3	5093	5055	37	2471	2319	71	1816	1234
4	4946	4907	38	2435	2277	72	1808	1203
5	4805	4764	39	2401	2237	73	1801	1172
6	4669	4626	40	2369	2198	74	1794	1141
7	4539	4494	41	2341	2163	75	1788	1109
8	4413	4367	42	2314	2128	76	1783	1077
9	4292	4244	43	2288	2094	77	1779	1044
10	4177	4127	44	2262	2060	78	1775	1011
11	4072	4020	45	2238	2028	79	1772	0978
12	3970	3916	46	2215	1996	80	1770	0944
13	3872	3815	47	2194	1966	81	1767	0908
14	3779	3720	48	2173	1935	82	1763	0871
15	3690	3628	49	2153	1905	83	1760	0833
16	3606	3542	50	2134	1876	84	1756	0794
17	3525	3458	51	2114	1845	85	1753	0754
18	3448	3378	52	2094	1814	86	1749	0712
19	3376	3304	53	2075	1784	87	1746	0670
20	3308	3233	54	2056	1753	88	1742	0626
21	3243	3164	55	2038	1723	89	1739	0581
22	3180	3097	56	2020	1692	90	1735	0535
23	3119	3033	57	2003	1662	91	1732	0488
24	3061	2972	58	1986	1632	92	1728	0440
25	3006	2913	59	1970	1602	93	1725	0390
26	2952	2855	60	1954	1571	94	1721	0338
27	2901	2800	61	1938	1540	95	1718	0286
28	2852	2747	62	1923	1510	96	1714	0231
29	2806	2696	63	1909	1480	97	1711	0176
30	2762	2648	64	1895	1449	98	1707	0119
31	2716	2597	65	1882	1418	99	1704	0060
32	2671	2547	66	1869	1387	100	1700	0000
33	2628	2499	67	1857	1357			

Im Folgenden vergleichen wir die gefundenen Werthe mit denen Bunsen's[1]).

t	Absorptions-Coëfficient nach Bunsen	nach meinen Versuchen
6.2°	0.04742	0.04643
9.4	0.04451	0.04246
12.5	0.04126	0.03921
18.7	0.03586	0.03398
25.6	0.03121	0.02974

VIII. Aethan in Wasser.

Das zu den Versuchen verwendete Aethan wurde aus Zinkäthyl durch Zersetzen mit luftfreiem Wasser gewonnen. Das so erhaltene Aethan enthielt etwas Aetherdampf, welcher mit concentrirter Schwefelsäure entfernt wurde. Die Analyse des so gereinigten Aethans führte zu folgendem Resultat:

[1]) Bunsen, »Gasometrische Methoden« II. Ausgabe, 214.

	Gefunden	Berechnet
Angewandtes Gas . . .	5.76 ccm	5.74 ccm
Gebildetes Kohlendioxyd.	11.53 »	11.48 »
Contraction	14.29 »	14.35 »

Das Gewicht des im Absorptiometer enthaltenen Wassers betrug 2039.86 g, das Volum des Aethans 421.72 ccm, die Höhe der Wassersäule 130 mm; im Absorptiometer verblieb keine Luft. Bei dem Controllversuche war das Gewicht des Wassers 1868.23 g, das Volum des Aethans 387.73 ccm, die Höhe der Wassersäule 118 mm; auch in diesem Falle war das Absorptiometer luftleer. Die Versuchsresultate sind die folgenden:

t	Gelöstes Gas	Volumen des Wassers	Druck	Absorptions-Coëfficient
0	ccm	ccm	mm	
0.40	134.74	2040.11	517.92	0.09692
0.42	135.22	2040.11	517.29	0.09716
0.48	134.74	2040.11	517.53	0.09707
0.25	91.73	1868.46	381.08	0.09791
0.28	91.33	1868.46	381.54	0.09737
0.32	91.23	1868.46	381.61	0.09723
10.03	104.22	2040.39	592.88	0.06548
10.02	104.33	2040.39	592.67	0.06557
10.03	104.31	2040.39	592.71	0.06555
19.93	83.83	2043.39	656.85	0.04747
20.03	83.83	2043.39	657.07	0.04745
20.02	83.75	2043.39	657.15	0.04740
20.00	83.20	2043.39	657.47	0.04707
20.00	83.20	2043.39	657.46	0.04707
20.00	83.09	2043.39	657.68	0.04699
30.00	69.93	2048.53	713.88	0.03634
30.00	69.89	2048.53	713.97	0.03632
30.00	70.01	2048.53	713.73	0.03639
30.00	69.53	2048.53	715.00	0.03608
30.00	69.61	2048.53	714.78	0.03616
30.00	69.65	2048.53	714.78	0.03615
39.98	60.57	2055.55	768.77	0.02913
39.95	60.60	2055.52	768.53	0.02915
40.00	60.71	2055.56	768.47	0.02921
50.00	54.89	2064.23	821.20	0.02461
50.00	54.77	2064.23	821.45	0.02455
50.00	54.86	2064.23	821.25	0.02460
60.00	52.01	2074.35	873.39	0.02182
60.00	51.84	2074.35	873.75	0.02174
59.95	51.85	2074.30	873.53	0.02175
70.00	49.90	2085.88	929.91	0.01955
70.05	49.84	2085.94	930.27	0.01952
69.95	49.49	2085.82	930.53	0.01938
79.97	50.19	2098.71	986.81	0.01842
79.95	49.37	2098.68	988.98	0.01808
80.00	49.84	2098.75	987.79	0.01827

Die mittleren Werthe der Messungen:

0.36°	0.09728	50.00°	0.02459
10.03°	0.06553	59.98°	0.02177
20.00°	0.04724	70.00°	0.01948
30.00°	0.03624	79.97°	0.01826
39.98°	0.02916		

Aus diesen Werthen berechnete Interpolations-Formeln:

Gültig von

$0 - 20^0$ $\beta = 0.09874 - 0.0040510\ t + 0.0000738\ t^2$

$10 - 30^0$ $\beta = 0.06561 - 0.0022055\ (t - 10) + 0.00003685\ (t - 10)^2$

$20 - 40^0$ $\beta = 0.04724 - 0.0012955\ (t - 20) + 0.00001955\ (t - 20)^2$

$30 - 50^0$ $\beta = 0.03624 - 0.0008355\ (t - 30) + 0.00001265\ (t - 30)^2$

$40 - 60^0$ $\beta = 0.02915 - 0.0005430\ (t - 40) + 0.00000870\ (t - 40)^2$

$50 - 70^0$ $\beta = 0.02459 - 0.0003085\ (t - 50) + 0.00000265\ (t - 50)^2$

$60 - 80^0$ $\beta = 0.02177 - 0.0002825\ (t - 60) + 0.00000535\ (t - 60)^2$

Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Absorptions-Coëfficienten erhielt ich von $0 - 80^0$ auf Grund dieser Formeln; über 80^0 durch graphische Extrapolation.

t	β	β'	t	β	β'	t	β	β'
0			0			0		
0	0.09874	0.09815	34	0.03302	0.03130	68	0.01988	0.01428
1	9476	9415	35	3230	3053	69	1968	1390
2	9093	9030	36	3160	2977	70	1948	1350
3	8725	8660	37	3094	2904	71	1931	1312
4	8372	8305	38	3032	2836	72	1915	1274
5	8033	7964	39	2972	2769	73	1900	1237
6	7709	7638	40	2915	2705	74	1886	1199
7	7400	7327	41	2860	2642	75	1874	1162
8	7106	7031	42	2807	2582	76	1862	1124
9	6826	6749	43	2756	2523	77	1851	1087
10	6561	6482	44	2707	2466	78	1842	1049
11	6328	6247	45	2660	2410	79	1833	1011
12	6106	6022	46	2616	2357	80	1826	0973
13	5894	5808	47	2574	2306	81	1818	0934
14	5694	5605	48	2533	2256	82	1810	0894
15	5504	5412	49	2495	2208	83	1802	0853
16	5326	5231	50	2459	2162	84	1794	0811
17	5159	5061	51	2426	2118	85	1787	0768
18	5003	4902	52	2394	2074	86	1781	0725
19	4858	4754	53	2363	2031	87	1775	0681
20	4724	4616	54	2333	1989	88	1769	0636
21	4589	4478	55	2304	1948	89	1764	0590
22	4459	4344	56	2276	1907	90	1759	0543
23	4335	4216	57	2250	1867	91	1755	0495
24	4217	4094	58	2224	1827	92	1751	0445
25	4104	3977	59	2200	1789	93	1747	0395
26	3997	3866	60	2177	1751	94	1743	0343
27	3895	3760	61	2151	1710	95	1739	0289
28	3799	3659	62	2125	1669	96	1735	0234
29	3709	3564	63	2100	1628	97	1731	0178
30	3624	3474	64	2076	1588	98	1727	0120
31	3539	3384	65	2053	1548	99	1723	0061
32	3457	3297	66	2030	1508	100	1720	0000
33	3378	3212	67	2008	1468			

Früher wurde angenommen, dass die aus Zinkäthyl und aus Methyljodid dargestellten Gase von einander verschieden sind; ersteres nannte man Aethylwasserstoff, letzteres Methylgas. Dem entsprechend finden sich in Bunsen's Werk auch bezüglich des Absorptions-Coëfficienten des Aethylwasserstoffes und des Methylgases zwei verschiedene Werthe[1]); den Absorptions-Coëfficienten des Aethylwasserstoffes bestimmte Schickedantz, denjenigen des Methylgases Bunsen selbst. Im Folgenden mögen ihre Werthe mit den nunmehr gefundenen verglichen werden:

t	Aethylwasserstoff nach Schickedantz	nach meinen Versuchen
0		
2.0	0.087576	0.09093
6.2	0.074754	0.07647
8.3	0.068751	0.07022
15.5	0.054888	0.05415
21.5	0.045589	0.04524

t	Methylgas nach Bunsen	nach meinen Versuchen
0		
4.6	0.072884	0.08169
7.8	0.064732	0.07165
12.1	0.055788	0.06085
15.2	0.050722	0.05468
19.8	0.045715	0.04751
24.2	0.040817	0.04194

In einer folgenden Abhandlung gedenkt Verfasser über die Absorptions-Coëfficienten der übrigen gasförmigen Kohlenwasserstoffe zu berichten.

212. Kintaro Oshima und B. Tollens: Ueber das Nori aus Japan.

(Eingegangen am 24. April 1901).

Von den Resultaten der Untersuchung eines in Japan aus Meeresalgen (Porphyra laciniata) hergestellten, zum menschlichen Genusse bestimmten, Nori genannten, Productes theilen wir einstweilen Folgendes mit, welches durch eine ausführliche Publication vervollständigt werden soll.

Das Nori besteht aus grünlichen, dünnen, papierähnlichen Platten, ist in Wasser unlöslich und fast geschmacklos.

[1]) Bunsen: »Gasometrische Methoden«. II. Ausgabe. S. 215 u. 216.

I. Untersuchung auf darin enthaltene oder daraus herstellbare Kohlenhydrate[1]).

a) Prüfung auf Pentosan und Methyl-Pentosan. Durch Destillation mit Salzsäure erhielten wir Flüssigkeiten, welche sowohl Furfurol- als auch Methylfurfurol-Reactionen zeigten (s. u.). Die Fällung der Destillate mit Phloroglucin gab 2.15 pCt. des Nori an Phloroglucid.

b) Prüfung auf Schleimsäure-gebende Kohlenhydrate (besonders Galactose). Die Oxydation mit Salpetersäure, Extraction des Niederschlages mit kohlensaurem Ammonium, Abdampfung der Lösung und Wiederfällung mit Salpetersäure gaben 6.73 pCt. des Nori an Schleimsäure.

c) Prüfung auf Zuckersäure-gebende Kohlenhydrate (besonders Glucose). Die Oxydation mit Salpetersäure, Filtration von Schleimsäure u. s. w., Sättigung mit kohlensaurem Kalium in der Wärme, Zufügung von Essigsäure u. s. w. gaben zuckersaures Kalium und zuckersaures Silber von richtigem Silbergehalt.

d) Prüfung auf Fructose und andere Ketosen. Ein mit verdünnter Salzsäure bei 70° hergestelltes Extract gab mit Resorcin eine sehr schön rothe Reaction und auch die betreffende Spectralbande (s. u.)

II. Die Hydrolyse des Nori gab folgende Resultate:

Nach einander wurden 4 Portionen von je 100—700 g Nori mit 5-procentiger Schwefelsäure je 8 Stunden lang im Wasserbade gekocht; die Filtrate wurden mit Calciumcarbonat entsäuert, im Vacuum eingedampft, mit Alkohol vom Gummi befreit u. s. w. Die erhaltenen Syrupe lieferten direct keine krystallisirten Zuckerarten, dagegen gaben sie dieselben Reactionen, welche mit dem Rohproduct angestellt waren, und ferner mit Phenylhydrazin Hydrazone, aus welchen wir die betreffenden Zucker abgeschieden haben.

Die Hydrazone schieden sich bald ab, sie waren ziemlich hellgelb und liessen nach dem ersten mühsamen Abtrennen sich leicht aus Alkohol umkrystallisiren. Sie zeigten zuerst bei gegen 160° liegende Schmelzpunkte; diese stiegen jedoch mit fortschreitender Reinigung bis gegen 172°, d. h. zu dem Schmp. des Fucose-Hydrazons. Als dieses Hydrazon mit Benzaldehyd zersetzt wurde, erhielten wir zwar farblose Krystalle; diese zeigten jedoch nicht die starke Linksdrehung der Fucose, sondern nur sehr schwache Linksdrehung, und gaben beim Oxydiren mit Salpetersäure viel Schleimsäure.

---

[1]) S. über diese Prüfungen: Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, II. Bd., S. 52.

Als nun grössere Mengen Hydrazon dargestellt waren, gelang es, dieses durch wiederholte mühsame Extractionen und Krystallisationen in zwei Antheile zu trennen, von denen der eine gelb und leicht in starkem Alkohol löslich war, bei 159—160° schmolz und quadratische Formen unter dem Miskroskop zeigte. Die schwerlöslichen Antheile des Hydrazons wurden gesammelt und aus ziemlich grossen Mengen circa 50-procentigen Alkohols mehrfach umkrystallisirt, so wurden sie fast weiss, schmolzen constant bei 195—196° und bildeten mikroskopische Rhombentäfelchen.

Constant bei 172° schmelzende Substanzen gelang es uns nicht, zu gewinnen, denn die betreffenden Portionen enthielten stets noch niedriger oder höher schmelzende Antheile.

Die schliesslich gewonnenen, reinen Hydrazone zersetzten wir mit Benzaldehyd, um die betreffenden Zucker zu gewinnen.

a) Das bei 159—160° schmelzende Hydrazon lieferte weisse Krystalle, welche optisch ganz inactiv waren; sie gaben jedoch mit Salpetersäure 70.32 pCt. Schleimsäure.

Dies, sowie der Schmelzpunkt des Hydrazons beweisen, dass inactive Galactose vorliegt, welche von E. Fischer und Hertz[1]) aus Schleimsäure synthetisch und von Winterstein[2]) aus Chagualgummi hergestellt worden ist.

b) Das bei 195—196° schmelzende Hydrazon lieferte Syrupe, welche beim Impfen mit *d*-Mannose aus Steinnüssen bald krystallisirten und einen rechtsdrehenden Zucker lieferten. Hierdurch und durch die in der Litteratur angegebenen, genau mit den obigen übereinstimmenden Eigenschaften des Hydrazons ist erwiesen, dass der von uns aus dem hochschmelzenden Hydrazon hergestellte Zucker *d*-Mannose ist, und dies haben wir dadurch noch weiter bestätigt, dass wir Mannose-Hydrazon aus Steinnuss ebenso wie das Nori-Hydrazon umkystallisirten nnd ebenfalls Rhombentäfelchen erhielten, sowie dadurch, dass wir für beide Hydrazone in Pyridinlösung sehr annähernd gleiche Drehung fanden.

Es liefert folglich das japanische Nori bei der Hydrolyse *i*-Galactose und *d*-Mannose. Wahrscheinlich entsteht hierbei auch etwas Fucose, denn die Bildung von Methyl-Furfurol und auch die schwache Linksdrehung des zuerst aus dem nicht ganz gereinigten Hydrazon erhaltenen Zucker deuten darauf hin.

Ausserdem mögen noch Pentosen, sowie Glykosen verschiedener Art in den Syrupen vorhanden gewesen sein.

---

[1]) Diese Berichte 25, 1255 [1892.]
[2]) Diese Berichte 31, 1571 [1898.]

213. Kintaro Oshima und B. Tollens: Ueber Spectral-Reactionen des Methylfurfurols.

(Eingegangen am 24. April 1901.)

Um das Methylfurfurol, welches aus den Methylpentosanen und Methylpentosen der Natur beim Destilliren mit Salzsäure entsteht, in den Destillaten nachzuweisen, benutzen Widtsoe und Tollens[1]) das Verhalten der Destillate zu concentrirter Salzsäure; sie versetzen die Destillate mit ihrem gleichen Volum concentrirter Salzsäure, erwärmen gelinde und bringen das Probirrohr vor den Spalt des Spectralapparates; bei Gegenwart von Methylfurfurol bemerkt man dann eine dunkle Bande zwischen Grün und Blau, neben welcher das Violet zwar verdunkelt ist, aber doch noch deutlich sichtbar bleibt.

Wir haben nun gefunden, dass man diese Reaction empfindlicher und sichtbarer machen kann, wenn man etwas Phloroglucin zusetzt.

Bekanntlich geben sowohl Furfurol als auch Methylfurfurol in salzsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Phloroglucin Niederschläge; das Furfurolphloroglucid ist grünschwarz, das Methylfurfurolphloroglucid dagegen ist roth; es bleibt über diesem Phloroglucide eine gelbrothe Lösung, und sehr verdünnte Lösungen von Methylfurfurol färben sich mit Phloroglucin gelbroth.

Diese Lösungen geben im Spectralapparate dieselbe Reaction[2]), welche Widtsoe und Tollens fanden, in erhöhtem Maasse, indem sich eine dunkle Bande am Anfange des Blau deutlich zeigt. Wenn in den zu untersuchenden Destillaten sich neben dem Methylfurfurol auch Furfurol befindet, so scheidet sich das dunkle Furfurolphloroglucid ab, und eine Filtration nach 5 Minuten Stehens, liefert ein klares Liquidum, welches, falls Methylfurfurol vorhanden ist, gelbröthlich ist und die beschriebene Spectralreaction zeigt.

Um die beim Destilliren von organischen Stoffen mit Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht erhaltenen Flüssigkeiten auf die Gegenwart von Methylfurfurol zu prüfen, versetzt man folglich in einem Probirrohre ca. 5 ccm derselben mit dem gleichen Volum con-

---

[1]) Diese Berichte 33, S. 143 [1900].

[2]) Oder wenigstens eine sehr ähnliche; ob die Lage der Banden ganz übereinstimmt, muss noch näher untersucht werden.

centrirter Salzsäure, bringt etwas einer Lösung von Phloroglucin in Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht hinzu, lässt ca. 5 Minuten stehen, filtrirt und prüft die Flüssigkeit vor dem Spectroskop[1]).

Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

---

214. B. Tollens: Ueber Blut-Spectralreaction bei Gegenwart von Formaldehyd.

(Eingegangen am 24. April 1901.)

Bei der bekannten Spectralreaction auf Blut, der Beobachtung der beiden Absorptionsstreifen des Hämoglobins und des einen Streifens des reducirten Hämoglobins, ist es wenig angenehm, dass der Streifen des reducirten Hämoglobins zwar breiter, aber schwächer als die beiden Streifen des Oxyhämoglobins und dabei unbestimmter als die letzteren ist.

So sieht man in verdünnten Blutlösungen zwar die beiden Oxyhämoglobinstreifen noch recht deutlich, dagegen kaum oder nicht den Streifen des reducirten Hämoglobins und wünscht sich einen stärkeren, wohldefinirten Streifen.

Dies ist, wie ich schon 1895 in der Göttinger chemischen Gesellschaft mitgetheilt habe, leicht durch Zugeben von etwas Formaldehyd zu der Blutlösung zu erreichen, und dies findet statt, wenn man (etwa zum Zweck des Conservirens) dem Blut Formaldehyd zugesetzt hatte.

Der Formaldehyd verändert die beiden Streifen des Oxyhämoglobins nicht im geringsten; wenn man dann aber mit Schwefelammonium gelinde erwärmt, erscheint fast genau in der Mitte zwischen den ursprünglichen, allmählich verschwindenden Streifen ein dritter, fast ebenso scharfer, schwarzer Streifen, welcher schliesslich allein übrig bleibt und einen viel befriedigenderen Eindruck macht, als der unbestimmte verwaschene Streifen, welchen man bisher mit Blut allein erhält[2]).

[1]) Auch beim genauen Beobachten der rothen Flüssigkeit, welche man beim Erwärmen von Fructose oder Fructose-liefernden Kohlenhydraten wie Rohrzucker, Raffinose, Inulin etc. mit Salzsäure und Resorcin erhält, vor dem Spectral-Apparate sieht man eine freilich ziemlich undeutliche Bande zwischen Grün und Blau. Wir behalten uns genauere Mittheilungen über diese Spectral-Reactionen vor.

[2]) Nach der Tafel von L. Lewin (Deutsche medicinische Wochenschrift 1897, No. 14 S. 216) erinnert der Streifen des bei Gegenwart von Formaldehyd reducirten Hämoglobins an den Streifen des reducirten Hämatins oder Hämatochromogens von No. 13 der Tafel. Ob dieser letztere Streifen beim Schütteln mit Luft verschwindet, ist in der oben citirten Abhandlung nicht angegeben.

Schüttelt man nachher die erkaltete Flüssigkeit mit Luft, so verschwindet der dritte Streifen, und es erscheinen die beiden Streifen des Oxyhämoglobins wieder. Erwärmt man von neuem, so stellt sich unter Verschwinden der Oxyhämoglobinstreifen der dritte Streifen wieder ein u. s. w.

Bei Gegenwart von Kohlenoxyd findet die beschriebene Einwirkung des Formaldehyds nicht statt, denn die beiden (bekanntlich etwas gegen die Oxyhämoglobinstreifen verschobenen) Streifen des Kohlenoxyd-Hämoglobins bleiben auch nach Zusatz des Formaldehyds bestehen, wenn man Schwefelammonium zusetzt und erwärmt.

Zum Zweck der Prüfung dieser Reactionen habe ich Mischungen von 12, 25, 50 Tropfen Blut mit je 100 ccm Wasser verwandt. Die in Probirgläsern von 1—1½ cm Durchmesser vor den Spalt des Spectralapparates gebrachten Flüssigkeiten zeigten sehr deutlich die Oxyhämoglobinstreifen und, als die ca. 4 cm hohe Schicht der Flüssigkeit mit einigen Tropfen alten gelben Schwefelammoniums erwärmt war, in der schwachen Lösung kaum den Streifen des reducirten Hämoglobins; wohl aber erschien deutlich der dritte Streifen, als zu der Lösung vor oder nach dem Schwefelammonium 3 oder 4 Tropfen 40-procentigen Formaldehyds gesetzt waren.

Zur Prüfung des Verhaltens des Kohlenoxyd-Hämoglobins bei Gegenwart von Formaldehyd waren die obigen Lösungen mit Kohlenoxyd aus Ameisensäure und Schwefelsäure behandelt worden, worauf beim Erwärmen mit Schwefelammonium nie mehr das Verschwinden der ursprünglichen beiden Streifen und das Erscheinen eines dritten Streifens eintraten.

---

215. J. J. Murumow, J. Sack und B. Tollens: Ueber Oxycellulose und Hydrocellulose.

(Eingegangen am 24. April 1901.)

I. Ueber die Oxycellulose.

1. Einleitung.

In der Abhandlung von v. Faber und Tollens[1]) ist angegeben, dass Oxycellulose von drei Bereitungsarten:

a) aus Fichtenholz mit Salpetersäure
b) aus Baumwolle mit Brom und kohlensaurem Calcium
c) aus Baumwolle und Salpetersäure

beim Kochen mit Kalk und Wasser, neben Cellulose, isosaccharin-

[1]) Diese Berichte 32, 2589 [1899].

saures Calcium und Isosaccharin, sowie wahrscheinlich Dioxybuttersäure liefert.

Wünschenswerth war nun, Oxycellulose von noch anderer Bereitungsart, und besonders die von Vignon[1]) aus Baumwolle mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure hergestellte Oxycellulose, derselben Behandlung zu unterwerfen, um zu sehen, ob die obigen Producte sich auch aus dieser Substanz bilden.

Dies ist, wie schon in der Abhandlung von v. Faber und und Tollens[2]) angegeben ist, von J. Sack und später von J. J. Murumow geschehen.

2. Darstellung der Oxycellulose.

Je 30 g Verbandwatte, 3 Liter Wasser, 100 g chlorsaures Kalium[3]), 125 ccm concentrirte Salzsäure wurden in einer Schaale auf dem Wasserbade erhitzt; hierbei zerfiel die Baumwolle nicht genügend, nach dem Zugeben von noch 20 g chlorsaurem Kalium und ca. 1/4-stündigem Erhitzen auf freiem Feuer war sie jedoch zerfallen. Die folgenden Portionen von je 30 g Baumwolle wurden mit 3 Liter Wasser, 100 g chlorsaurem Kalium und 125 g concentrirter Salzsäure, oder auch je 50 g Baumwolle mit den entsprechend vergrösserten Mengen der Materialien, durch Erhitzung auf freiem Feuer unter Umrühren, bis die Faser zerfallen war, bereitet, was ca. 3/4 Stdn. dauerte.

Die Masse wurde auf einer Porzellan-Nutsche ohne Schwierigkeit von der Flüssigkeit befreit; da sie beim darauf folgenden Aufgiessen von Wasser aufschwellend das Wasser am Passiren hinderte, wurde sie mit 80-procentigem Alkohol angerührt, dieser nach einiger Zeit abgesogen, und das Anrühren und Absaugen unter Anwendung von stets stärkerem und zuletzt 95-procentigem Alkohol so lange wiederholt, bis keine saure Reaction des Alkohols mit Lakmuspapier mehr wahrnehmbar war.

So erhielten wir aus einer Portion von 50 g lufttrockner Baumwolle 43 g lufttrockne Oxycellulose und aus 324 g successiv verarbeiteter Baumwolle 280 g Oxycellulose, d. h. ca. 86 pCt. der Baumwolle.

Eine Portion von 50 g Baumwolle, welche nach dem Zerfallen der Faser noch 1/2 Std. mit dem Oxydationsgemisch gekocht war, lieferte 35 g, d. h. das von Vignon[4]) meistens erhaltene Quantum

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19 791. [2]) Anm. auf S. 2589.

[3]) Vignon lässt 150 g chlorsaures Kalium nehmen; wir haben diese Quantität vermindert, weil wir nach dem Erkalten der mit dieser Menge oxydirten Masse eine Abscheidung von unzersetztem Chlorat bemerkt haben.

[4]) Bull. soc. chim. [3] 25 135.

von 70 pCt. Oxycellulose. Diese war den anderen Portionen sehr ähnlich, sie liess sich jedoch wegen stärkerer Aufschwellung weniger leicht gewinnen als die kürzere Zeit mit dem Oxydationsgemisch in Berührung gewesenen Portionen.

Die Oxycellulose besteht aus kurzen mikroskopischen Fädchen, welche sich in Natronlauge schön goldgelb theilweise lösten, beim Kochen mit Fehling'scher Lösung Reduction bewirkten und sich mit Jodlösung nicht oder kaum, mit Chlorzinkjodlösung dagegen schön violet bis dunkelblau färbten.

Lufttrockne Oxycellulose von der erst angegebenen Bereitung gab bei 100° 5.04 und 5.01 pCt. ihres Gewichts ab, diejenige von der stärkeren Behandlung mit dem Oxydationsgemisch 7.12 pCt.

3. Verhalten der Oxycellulose zu Kalk und Wasser.

105 g Oxycellulose	30 g Oxycellulose	100 g Oxycellulose
750 g Wasser	200 g Wasser	666 g Wasser
17.5 g Kalk	5 g Kalk	16.6 g Kalk
(Sack)		(Murumow)

wurden in Kolben mit Steigrohr je 8 Stdn. lang im Wasserbade gekocht. Die abgesogenen, dann mit Kohlensäure gesättigten und mit Blutkohle erwärmten Filtrate gaben nach dem Eindampfen im Vacuum Syrupe, welche im Laufe einiger Tage zu weissen, breiförmigen Gemengen von Syrup und mikroskopischen Nädelchen erstarrten, welche auf Saugfilter oder Nutschen gebracht wurden.

Die trockne Masse löste sich beim Kochen mit Wasser, krystallisirte allmählig wieder aus und verhielt sich ganz wie isosaccharinsaures Calcium. Beim Zersetzen desselben mit Oxalsäure unter Benutzung der mehrfach von Tollens[1]) beschriebenen Tüpfelmethode und Eindunsten der Filtrate schieden sich aus den Syrupen schöne Krystalle vom Habitus des Isosaccharins ab.

Eine von J. Sack ausgeführte Verbrennung gab

$C_6H_{10}O_5$. Ber. C 44.44, H 6.17.
Gef. » 44.23, » 6.17.

Der Schmelzpunkt war 95°.

Die Polarisation verschiedener Portionen mittelst des Schmidt und Haensch'schen Quarzkeilapparates gab folgende Zahlen:

$$[a]_D = \frac{23.3 \cdot 0.344 \cdot 20}{1.2834 \cdot 2} = +62.1^0 \text{ (Murumow)}.$$

$$[a]_D = \frac{20.5 \cdot 0.344 \cdot 20}{1.1792 \cdot 2} = +59.8^0 \text{ (Sack)}.$$

Die Krystalle sind somit Isosaccharin.

[1]) Ann. d. Chem. 256, 317, 271, 76.

Die vom isosaccharinsauren Calcium abgesogenen Flüssigkeiten gaben nach neuem Entfärben mit Thierkohle und dem Eindunsten zum Syrup mit Alkohol syrupartige Fällungen, welche nach dem Abgiessen des Alkohols durch mehrmaliges Durcharbeiten mit stets stärkerem, zuletzt absolutem Alkohol und mehrfaches Abgiessen des Alkohols sich zu Pulver zerreiben liessen. Dies wurde noch mit Wasser digerirt und dann über Schwefelsäure gebracht. Nach einiger Zeit waren diese Pulver auch beim Stehen an der Luft nicht mehr zerfliesslich.

In dem Salze wurden von Murumow gefunden:

lufttrocken	Ueber Schwefelsäure getrocknet	
	Portion 1	Portion 2
H_2O 12.23, 12.16	9.10, 9.20, 9.22	10.78, 10.98
Ca 13.26, 12.83	13.41, 13.15, 13.34	13.29, 13.35

In dem bei 130° getrockneten Salze:

C 33.90, 34.11 H 4.88, 4.99.

Berechnet für dioxybuttersaures Calcium:

$(C_4H_7O_4)_2Ca + 2H_2O$	H_2O 11.47, Ca 12.73.
$(C_4H_7O_4)_2Ca$	C 34.51, H 5.08.

Andererseits hat Sack mit dem von ihm auf gleiche Weise hergestellten Salze folgende Zahlen erhalten:

Gefunden	C 35.16, 35.00	H 5.39, 5.39	Ca 12.78, 12.79
Berechnet für $(C_4H_7O_4)_2Ca$	34.51	5.08	14.38
Trioxyvaleriansaures Calcium, $(C_5H_9O_5)_2Ca$	35.48	5.38	11.83
Isosaccharinsaures Calcium $(C_6H_{11}O_6)_2Ca$	36.18	5.53	10.05

Es sind die Zahlen dieses Salzes also ähnlich wie bei der Untersuchung von v. Faber u. Tollens etwas schwankend und zwischen den Zahlen des dioxybuttersauren, trioxyvaleriansauren und isosaccharinsaureu Calciums liegend gefunden worden, und dies ist sehr erklärlich, denn eine Beimengung von isosaccharinsaurem Calcium, welches nur durch Krystallisation entfernt werden kann, ist kaum zu vermeiden.

Der nach dem Erhitzen von 30 g Oxycellulose mit Wasser und reinem Kalk gebliebene Rückstand wurde mit verdünnter Salz-

säure digerirt, gut ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Er wog 23.5 g und besass die Eigenschaften der Cellulose[1]).

Eine von Sack (mit einer anderen Parthie) ausgeführte Verbrennung gab die Zahlen der Cellulose:

$C_6H_{10}O_5$. Ber. C 44.44, H 6.17.
Gef. » 44.36, » 6.44.

Diese Cellulose wurde nun mit 200 ccm Wasser und 8 g conc. Schwefelsäure 8 Stunden im Wasserbade gekocht, die Flüssigkeit mit Calciumcarbonat entsäuert und eingedunstet. Die geringe Menge Syrup reducirte Fehling'sche Lösung, es liessen sich jedoch keine Krystalle gewinnen.

Die von der Kochung mit Kalk hinterbliebene Cellulose war also von der verdünnten Schwefelsäure wenig angegriffen worden.

Aus der ursprünglichen Oxycellulose gelang es ebenfalls nicht, durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure greifbare Producte zu bekommen, denn als 100 g Oxycellulose mit 600 ccm Wasser und 18 g concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt waren, hatte sich das Gewicht wenig verändert, und aus dem Filtrate war nichts Besonderes zu isoliren.

Angewandt 100 g lufttrockne Oxycellulose von 94.97 pCt. Trockengehalt	= 94.97 g
Erhalten 95.05 g ausgewaschener Rückstand mit 95.23 pCt Trockengehalt	= 90.52 g
Verlust	4.45 g

Aus diesen Untersuchungen folgt also, dass auch die mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure hergestellte Oxycellulose beim Kochen mit Kalk und Wasser in Cellulose, Isosaccharinsäure und Dioxybuttersäure zerfällt.

II. Ueber die Hydrocellulose. (*Murumow und Tollens.*)

Nach Girard[2]) geht Baumwolle beim Digeriren mit Schwefelsäure von 45° Baumé in Hydrocellulose über, indem die Cellulose Wasser aufnimmt und die Masse sehr brüchig wird.

Beim ersten Versuch der Darstellung von Hydrocellulose drückten wir in 268 g Schwefelsäure von 45° B.[3]) 40 g lufttrockne

[1]) Vignon giebt an, dass der in Kali unlösliche Theil der Oxycellulose, »tous les caractères de la cellulose initiale« hat. (Bull. soc. chim. (3) 19, S. 812).

[2]) Ber. 14, 2834 [1881], Ann. chim. phys. (5) 24, 337.

[3]) Nach Landolt-Börnstein's Tabellen, 1. Aufl. S. 75, = 1.4421 g spec. Gew.; in Frankreich nach Wurtz' Dictionnaire de Chimie, I, S 363. = 1.453 g spec. Gew., s. a. Girard, l. c. S. 342. Nach der Formel $d = \frac{144.3}{144.3 - n} = 1.4532$.

Baumwolle ein; nach 14 Stunden wuschen wir das Product unter häufigem Ausdrücken 12—16 Mal mit Wasser, darauf mit Alkohol und Aether und trockneten es an der Luft.

Wir erhielten, obgleich bei diesen Operationen kleine Verluste nicht zu vermeiden sind, 40.5 g.

Das Product sah wie Baumwolle aus, doch waren die Fasern recht brüchig geworden.

Mit concentrirter Natronlauge trat wenig und mit verdünnter Natronlauge kaum Gelbfärbung auf, und in diesen Flüssigkeiten war auch wenig Lösung zu bemerken.

Fehling'sche Lösung war ohne Wirkung. Verdünnte Jodlösung färbte nicht, Chlorzinkjodlösung dagegen färbte schön violett und blau.

Da dies Product der Baumwolle noch sehr ähnlich war, wandten wir eine etwas stärkere Schwefelsäure an, nämlich solche von circa 50° B. = 1.52—1.54 spec. Gewicht.

So wurden je 50—51 g lufttrockne Baumwolle in 282 g Schwefelsäure, einmal von 1.52, ein anderes Mal von 1.54 spec. Gewicht eingedrückt; nach 12—14 Stunden wurden die Producte, wie es oben beschrieben ist, mit Wasser, Alkohol, Aether gewaschen und getrocknet.

Jetzt war die Baumwolle mehr verändert, die Fasern waren sehr brüchig und zeigten sich unter dem Mikroskop sehr kurz. Jodlösung brachte schwache und Chlorzinklösung sehr starke Bläuung hervor. Fehling'sche Lösung wurde beim Kochen etwas reducirt. Concentrirte Natronlösung bewirkte Gallertbildung, theilweise Lösung und Gelbfärbung, worauf verdünnte Salzsäure flockig fällte.

Bei einer neuen Bereitung blieben Baumwolle und Schwefelsäure 2 Tage in Berührung, worauf die Baumwolle noch viel mehr angegriffen war und etwas gallertartige Beschaffenheit zeigte, sodass Waschen mit Wasser allein nicht möglich war und Alkohol zugesetzt werden musste, um Absonderung der Flüssigkeit mittelst eines Beutels und Ausdrücken zu ermöglichen. Durch mehrmaliges Digeriren mit starkem Alkohol wurde die Consistenz verbessert, sodass es zuletzt gelang, das Product auf einer Nutsche abzusaugen und schliesslich mit Aether zu behandeln. Diese Hydrocellulose war feinpulverig.

Ferner haben wir den weiter unten beschriebenen Rückstand vom Erhitzen der Hydrocellulose mit Kalk und Wasser, welcher die Eigenschaften der Cellulose zeigte, mit Schwefelsäure behandelt, indem wir 55 g dieses Rückstandes mit soviel Schwefelsäure von

1.53 spec. Gewicht vermischten, dass das Gemisch teigig gallertartig wurde. Nach 14 Stunden wurde Wasser zugesetzt, die sich über dem Niederschlage zeigende Flüssigkeit beseitigt, und dies einige Male, erst mit Wasser, dann mit Alkohol wiederholt, bis es schliesslich möglich war, die Masse auf der Nutsche abzusaugen und mit Aether zu behandeln.

Die Masse zeigte unter dem Mikroskop sehr stark angegriffene Fasern und formlose Klümpchen, also ein ähnliches Bild, wie die Abbildungen No. 2 und 3 in Girard's Abhandlung.

Erhalten wurden 38 g lufttrocknes zusammengebackenes Product.

2. Verhalten der Hydrocellulose.

8-stündiges Kochen im Wasserbade mit 3-procentiger Schwefelsäure löste wenig der Hydrocellulose, und in der Flüssigkeit war etwas anscheinend rechtsdrehende Glykose enthalten.

Wie die Oxycellulose, liefert auch die Hydrocellulose beim Kochen mit Kalk und Wasser Isosaccharinsäure und amorphe Calciumsalze.

11 g Hydrocellulose, 110 g Wasser, 5.5 g Kalk wurden im Wasserbade im Kolben mit Steigrohr 18 Stunden lang gekocht und die Flüssigkeit nachher ebenso behandelt, wie bei der Oxycellulose beschrieben ist. Erhalten wurde eine aus Nädelchen und Syrup bestehende weisse Masse und aus dieser nach dem Absaugen des Syrups reinere Nädelchen, welche nach dem Umkrystallisiren durch Oxalsäure zersetzt wurden und einen Syrup lieferten, welcher nach dem Impfen mit Saccharin nicht, dagegen sehr leicht mit Isosaccharin krystallisirte.

Die Krystalle schmolzen bei 95°, und die Drehung war ebenfalls diejenige des Isosaccharins; $[\alpha]_D = \frac{15.6 \,.\, 0.344 \,.\, 20}{0.877 \,.\, 2} = +61.2°$.

Andere Portionen zeigten:

$$\frac{13.69 \,.\, 0.344 \,.\, 30}{0.1791 \,.\, 2} = +59.9°,$$

$$\frac{7.36 \,.\, 0.344 \,.\, 30}{0.6375 \,.\, 2} = +59.6°.$$

Aus den vom isosaccharinsauren Calcium abgesogenen Flüssigkeiten wurde durch Eindampfen, Fällen und Zerreiben mit Alkohol und nachher Aether ein Calciumsalz erhalten, welches die Zusammensetzung und die Eigenschaften des amorphen Salzes von der Zersetzung der Oxycellulosen besass.

Gef. H_2O (120°) 13.44. Ca 12.66. C 33.87, 33.97, 34.49. H 18.5, 7.27, 7.61.

$(C_4H_7O_4)_2Ca$. Ber. C 34.51, H 5.08, Ca 14.38.

$(C_6H_{11}O_6)_2Ca$. » » 36.18, » 5.53, » 10.05.

$(C_4H_7O_4)_2Ca + 2H_2O$. » » 30.56, » 5.79, » 12.73, H_2O 11.47.

Die Hydrocellulose liefert also beim Zersetzen mit Kalk und Wasser sehr ähnliche Producte wie die Oxycellulosen. Ob diese Producte genau dieselben sind, muss weitere Untersuchung lehren.

216. B. Tollens: Ueber Cellulose, Oxycellulose, Hydrocellulose, die Pectinkörper, sowie Traganth.

(Eingegangen am 24. April 1901.)

I. Allgemeines über die Oxycellulosen.

Aus den in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilten Resultaten folgt, dass Oxycellulose und Hydrocellulose einander nahestehende Substanzen sind.

Dies stimmt zu den früher bekannten Thatsachen und zu den neuerdings mehrfach geäusserten Ansichten über ihre Constitution.

Da nun aber vor kurzem eine Abhandlung von Bumcke und Wolffenstein[1]) über ein Product, welches sie aus Cellulose, nicht wie die früheren Autoren durch Einwirkung von Salpetersäure, Brom, Chlor, Chlorkalk, chlorsaurem Kalium und Salzsäure, Mangansuperoxyd, übermangansaurem Kalium, sondern mit Wasserstoffsuperoxyd erhalten haben, erschienen ist, und man die von diesen Autoren über diese Substanz geäusserten Ansichten auf andere Oxycellulosen übertragen könnte, was Verwirrung erregen muss, möchte ich im Folgenden meine Ansichten über die hierher gehörenden Substanzen niederlegen.

Festhalten muss man zuerst, dass sowohl die Hydrocellulose als auch die rohen Oxycellulosen, wie sie bisher hergestellt worden sind, noch Cellulose enthalten[2]).

Diese Cellulose steht wahrscheinlich in den Oxycellulosen in ätherartiger Verbindung, d. h. in durch Sauerstoff vermittelter Verkettung mit den eigentlichen Oxydationsproducten und hindert die Letzteren an der Auflösung.

---

[1]) Diese Berichte 32, 2493 [1899].

[2]) Es gilt dies sowohl für die mit Chlorkalk und andern Oxydationsmitteln, ausser Salpetersäure, hergestellten, α-Oxycellulose genannten Stoffe als auch für die mit Salpetersäure bereiteten sog. β-Oxycellulosen.

Ich habe dieser Ansicht in der Abhandlung von v. Faber und Tollens[1]) Ausdruck gegeben und das eigentliche Oxydationsproduct, oder die wirkliche Oxycellulose, von der Formel $C_6H_8O_6$[2]) (oder weniger wahrscheinlich $C_6H_{10}O_6$) mit dem Namen »Celloxin« belegt.

Nimmt man dies an, so erklärt sich mit grosser Leichtigkeit die Zerlegung der verschiedenen Oxycellulosen mit Alkalien, wobei Cellulose entsteht, und so ist leicht erklärlich, dass mit Kalk sich die Verbindung von Cellulose und Celloxin zersetzt und einerseits Cellulose und andererseits aus dem Celloxin Isosaccharinsäure und Dioxybuttersäure entstehen.

Ueber die nähere Constitution des Celloxins giebt die Bildung von Isosaccharinsäure und Dioxybuttersäure keinen Aufschluss, denn diese Producte entstehen aus verschiedenen Kohlenhydraten durch Einwirkung von Kalk oder Alkali.

Man kann aber aus der Gesammtheit der Eigenschaften von Oxycellulosen und Hydrocellulosen, wie sie von früheren Untersuchern und neuerdings besonders von Cross u. Bevan, Vignon, Nastjukoff, sowie von v. Faber, Murumow, Sack und mir, angegeben sind, folgende Schlüsse ziehen:

Die Eigenschaft der Oxycellulosen (d. h. sowohl der Oxycellulosen, wie sie früher hergestellt worden sind und welche, wie oben angegeben, noch Cellulose enthalten, als auch der von Nastjukoff und auch von Vignon durch Extraction mit Natronlauge und Wiederfällen der Lösung mit Säure erhaltenen Producte), sich theilweise resp. ganz in verdünnten Alkalien zu lösen, zeigt saure[3]) Natur derselben an, und das einfachste ist, die Gegenwart von Carboxyl-Gruppen in denselben anzunehmen, denn die Gruppe COOH ist bekanntlich das Charakteristicum aller wirklichen Säuren.

In der That nehmen sowohl Vignon[4]) als auch Nastjukoff[5]) die Gegenwart von sauren Gruppen in den Oxycellulosen an.

Die reducirenden Eigenschaften der Oxycellulosen (nicht der Hydrocellulosen s. u.) gegen Fehling'sche Lösung, sowie die Fähigkeit, mit Phenylhydrazin Osazone zu liefern, zeigt ferner die Gegenwart von Aldehyd- oder Keton-Gruppen, .COH oder .CO., in denselben an[6]).

---

[1]) Diese Berichte 32, 2589 [1899]. [2]) s. u. S. 1437, Vignon.

[3]) Die Annahme einer phenolartigen Gruppe in der Oxycellulose möchte ausgeschlossen sein.

[4]) Vignon, Bull. soc. chim. [3] 21, 598.

[5]) Nastjukoff, diese Berichte 34, 719 [1901].

[6]) Vignon, Bull. soc. chim. [3] 25, 138.

Die Hydrocellulosen sind die durch Einwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure von bestimmter Concentration entstehenden Hydrationsproducte der Cellulose, und ähnliche Stoffe finden sich in der Natur als sogenannte Hemicellulosen.

Es ergiebt sich aus dem Vorstehenden, dass man die Existenz von 4 hierher gehörenden Substanzen (oder Gruppen von Substanzen) annehmen muss.

A. Cellulosen.

B. Hydratisirte Cellulosen, d. h. Hydrocellulosen und Hemicellulosen. Sie sind nicht reducirend; in den weiteren Producten der Säureeinwirkung treten reducirende Stoffe auf.

C. Cellulosen mit sauren, d. h. Carboxyl-Gruppen, hierzu gehören die Pectinsäuren, s. u.

D. Cellulosen mit sauren Carboxyl-Gruppen und reducirenden, d. h. Aldehyd- oder Keton-Gruppen.

Dies sind die Oxycellulosen und besonders die in den gewöhnlichen Oxycellulosen (neben Cellulose) vorhandene, mit der Cellulose verbundene und mehr Sauerstoff enthaltende Substanz oder das Celloxin.

Die Gegenwart der Carboxyl-Gruppe in den Oxycellulosen bedingt nun in ihrer Zusammensetzung gegenüber derjenigen der Cellulosen einen Ueberschuss an Sauerstoff (oder Mindergehalt an Wasserstoff), und das Verhältniss von Wasserstoff zu Sauerstoff ist folglich in den Oxycellulosen nicht wie 2H:O oder 1:8[1]), sondern ein weiteres, d. h. wie 1:8—9.

Als Unterschied zwischen den Substanzen der Gruppen C und D, welche die Carboxylgruppe enthalten, und denen der Gruppen A und B, in welchen kein Carboxyl sich findet, ist also dies Verhältniss zwischen Wasserstoff und Sauerstoff hervorzuheben, welches in der Cellulose, sowie der Hydrocellulose 2H:O ist, bei den Carboxyl haltenden Stoffen dagegen einen Ueberschuss an Sauerstoff bietet, und dies ist in der That, wie alle älteren Untersuchungen, sowie die Zahlen von Lindsey, Flint und Tollens, von Cross und Bevan von Nastjukoff[2]), von Vignon beweisen, der Fall.

Solche Substanzen mit Carboxylgruppen können ausser durch Oxydation, wie bei der Bildung der Oxycellulosen, aber auch (wie es noch besonders Bumcke und Wolffenstein betonen) bei der Einwirkung von Alkalien sich bilden, indem die allgemein bekannte Umwandlung vieler Aldehyde (z. B. Furfurol und Benzaldehyd) in die betreffenden Alkohole und Säuren eintreten soll.

---

[1]) Bei Annahme von H = 1.01 wäre dies = 1 : 7.92.

[2]) Nastjukoff, diese Berichte 33, 2237 [1900].

Hiernach kann man in der That glauben, dass in den durch Behandlung der Cellulose und auch der Oxycellulose mit Natronlauge oder auch Kupferoxydammoniak (vielleicht neben hydrogenisirter Cellulose) auch Substanzen mit Carboxylgruppen vorhanden sind, und die Angaben von Cross und Bevan, nach welchen man beim Kochen von Pflanzenstoffen mit schwachen Alkalien und Säuren Oxycellulose erhält, wären auf diese Weise zu erklären.

Diese Stoffe von säureartigen Eigenschaften nennen Bumcke und Wolffenstein Acid-Cellulose.

Die Gruppe D, welche zugleich Carboxyl- und reducirende Gruppen enthält, umfasst die Oxycellulosen, welche Sauerstoffüberschuss zeigen, Fehling'sche Lösung reduciren, mit Phenylhydrazin Osazone liefern und sich mit Natron gelb färben.

Dies wird allgemein anerkannt. So schreibt Nastjukoff (s. Bumcke und Wolffenstein l. c. p. 2493 Anm. 3) ihr aldehydische Eigenschaften zu, ferner sagt Flint in seiner Dissertation (Göttingen 1892, S. 52), dass die nach Sack bereitete Oxycellulose aldehydische Eigenschaften besitzt, ferner Vignon[1]), dass die Oxycellulose »possède donc des fonctions aldéhydiques«, und[2]) »les oxycelluloses seraient des alcools triatomiques de moindre concentration, ayant en outre des fonctions aldéhydiques et acides«, und er giebt (p. 599) für die eigentliche, mit Cellulosegruppen vereinigte Oxycellulose, d. h. wohl das von v. Faber und Tollens angenommene Celloxin, eine Formel, welche an einer Seite die Gruppe COH und an der anderen Seite eine Lactongruppe besitzt, von welcher bei der Hydrolyse die Carboxylgruppe COOH geliefert wird.

Bumcke und Wolffenstein haben nun, wie oben angegeben ist, mit Wasserstoffsuperoxyd aus Cellulose ein Product erhalten, welches sie Hydral-Cellulose nennen, welches nach ihren Analysen die Formel $6\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$ oder $C_{36}H_{62}O_{31}$ besitzt, und in welchem folglich zwischen Wasserstoff und Sauerstoff das Verhältniss des Wassers sich findet.

Die Hydralcellulose wäre also, obgleich sie mit Wasserstoffsuperoxyd hergestellt ist, nicht den Oxycellulosen, sondern den Hydrocellulosen (s. o. Gruppe B) zuzuzählen.

Aus der Hydralcellulose und auch aus der ursprünglichen Cellulose haben Bumcke und Wolffenstein durch Extraction mit Natronlauge und Fällen des Extractes mit Schwefelsäure ein Product $C_{36}H_{60}O_{31}$ erhalten, welches säureartige Eigenschaften besitzt, und welches Bumcke und Wolffenstein Acidcellulose nennen, und auch die aus einer Lösung von Cellulose in Schweizer's Reagens

[1]) Vignon, Bull. soc. chim. [3] 19, 793.
[2]) Vignon, Bull. soc. chim. [3] 21, 598.

wiedergefällte Substanz sprechen sie als Acidcellulose mit wenig Hydralcellulose an.

Die Formel der Acid-Cellulose, $C_{36}H_{60}O_{31}$, besitzt 2 Atome Wasserstoff weniger als diejenige der Hydral-Cellulose; sie nähert sich somit sehr denen der Oxycellulose, wie es auch sein muss, wenn man Carboxyl- oder Lacton-Gruppen darin annimmt.

Betrachtet man nun aber näher die von Bumcke und Wolffenstein angegebenen analytischen Zahlen, so findet man Folgendes:

	a S. 2496	b S. 2501	c S. 2502	d S. 2500
	Hydral-Cellulose	Acid-Cellulose		
Angenommene Formeln	$C_{36}H_{62}O_{31}$	$C_{36}H_{60}O_{31}$	$C_{36}H_{60}O_{31}$	$C_{36}H_{60}O_{31}$
Gefundene mittlere Procente C	43.77	43.76	43.90	43.35
Gefundene mittlere Procente H	6.22	6.23	6.40	6.50
Dazu gehörender Sauerstoff O	50.01	50.01	49.70	50.15

Folglich ist aus den Zahlen 43.77 pCt. C und 6.22 pCt. H auf die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$, und aus den so gut wie absolut gleichen Zahlen 43.76 pCt. C und 6.23 pCt. H auf die Formel $C_{32}H_{60}O_{31}$ geschlossen worden, und man sieht den Grund hierfür nicht ein.

Mir scheint, dass, wenn Bumcke und Wolffenstein aus den unter b angegebenen Zahlen die Formel $C_{32}H_{60}O_{31}$ berechnen, sie dies ebenfalls aus den Zahlen a thun und auch für ihre Hydralcellulose eine Formel mit Sauerstoffüberschuss annehmen müssen; geschieht dies, so tritt die Hydralcellulose in die Reihe der Oxycellulosen, denen sie in ihren von Bumcke und Wolffenstein beschriebenen Eigenschaften völlig ähnlich ist.

Wunderbar ist auch, dass Bumcke und Wolffenstein aus den obigen, auf S. 2500—2502 angegebenen, unter einander etwas differirenden Analysen dieselbe Formel $C_{36}H_{60}O_{31}$ berechnen.

Ferner muss man bedenken, dass man bei den Elementar-Analysen gar leicht 0.2—0.3 pCt. Wasserstoff zu viel findet, und dass dies bei hygroskopischen Substanzen besonders leicht eintritt [1]).

Rechnet man von Bumcke und Wolffenstein's Zahlen für Hydralcellulose 0.22 pCt. H ab, so erhält man C 43.77, H 6.00,

[1]) Bumcke und Wolffenstein fanden bei ihren Analysen der Cellulose (l. c. S. 2495) statt 6.17 pCt. H im Mittel 6.39 pCt., also 0.22 pCt. H zu viel.

O 50.23 mit dem Verhältniss H : O = 1 : 8.3, und diese Zahlen stimmen nach bisherigem Urtheil völlig genügend zu der Formel $C_{36}H_{60}O_{31}$, denn:

$C_{36}H_{60}O_{31}$. Ber. C 43.72, H 6.07, O 50.21, H : O = 1 : 8.27.
Gef. » 43.77, » 6.00, » 50.23.

und somit kann man die Hydralcellulose zu den Oxycellulosen rechnen.

Man mag übrigens über die Hydral-Cellulose und die Analysenresultate von B. und W. denken, wie man will, so folgt doch jedenfalls aus dem Obigen, dass die Formel der Hydral-Cellulose noch nicht so sicher steht, dass irgend welche Schlüsse auf andere Oxycellulosen daraus abgeleitet werden können, und ich ziehe deshalb vor, die Oxycellulosen wie bisher als wirkliche Oxydationsproducte der Cellulose zu betrachten.

Ob neben der Oxydation auch Hydrolyse und Aufnahme von Wasser eintritt, ist eine weitere Frage.

II. Ueber den Zusammenhang der Oxycellulosen mit anderen Stoffen und besonders mit den Pectinstoffen.

Die sauren Celluloseproducte besitzen meistens gallertartige Eigenschaften und nähern sich den Pectinkörpern so sehr, dass in der That Sack s. Z. für die von ihm aus Holz mit Salpetersäure hergestellte gemengte Oxycellulose den Namen »künstliche Pectinsäure« gewählt hat.

In den Pectinkörpern ist nach fast allen Untersuchern derselben wie in den »Oxycellulosen« gegenüber dem Verhältniss 2H:O oder 1:8 ein Ueberschuss an Sauerstoff (oder Mindergehalt an Wasserstoff) vorhanden, und ich habe deshalb vor mehreren Jahren[1]) schon die Pectinsäuren für Substanzen mit Carboxyl erklärt, also ihnen dieselbe Constitution wie den oben als Gruppe C bezeichneten Stoffen zugeschrieben.

Hiernach sind Pectinsäuren als Cellulosesäuren (Acid-Cellulosen nach Bumcke und Wolffenstein) aufzufassen, und ihre Bildung in den Pflanzen durch Oxydation ist sehr erklärlich.

Wenn die Pectinstoffe der Früchte, Rüben u. s. w. somit in dieser Hinsicht wie die Oxycellulosen constituirt sind, so unterscheiden sie sich von diesen doch, ausser durch das Fehlen der reducirenden Gruppen, besonders dadurch, dass sie neben den eigentlichen Cellulosegruppen mit Vielfachen von C_6 noch Pentosengruppen enthalten, weil sie bei der Hydrolyse Arabinose oder Xylose liefern und auch mit Phloroglucin und Salzsäure die bekannte violet-rothe Reaction geben.

[1]) Ann. d. Chem. 286, 292.

III. Ueber die aus Traganth zu erhaltenden Stoffe.

Von Hilger und Dreyfuss[1]) ist vor einiger Zeit eine Abhandlung über den Traganth erschienen, auf welche ich bei dieser Gelegenheit kurz eingehen möchte, weil der Traganth in seinen Eigenschaften manche Aehnlichkeit mit den Pectinkörpern bietet, und weil mir auch im Traganth — ähnlich wie nach O'Sullivan im Gummi arabicum — die Gegenwart von Carboxylgruppen wahrscheinlich ist.

Die oben genannten Autoren haben aus dem Traganth das von ihnen Oxybassorin genannte Product erhalten, welches sich nach den Versuchen der Verfasser ganz wie eine Säure verhält und eine grosse Reihe von Salzen liefert.

Als Zusammensetzung wurde C 40.86 pCt., H 6.37 pCt., also H 6.37:O 52.77 oder = 1:8.38, und somit ein Ueberschuss an Sauerstoff gefunden, und die Verfasser berechnen hieraus die Formel $(C_{11}H_{20}O_{10})_2O$, welche nach den Verfassern H:O = 1:8.4 enthält[2]).

Der Ueberschuss von 1 Atom Sauerstoff in dem Complex $(C_{11}H_{20}O_{10})_2O$ oder $C_{22}H_{40}O_{21}$ ist für die Gegenwart einer Carboxylgruppe genügend, aber nicht für 2 Carboxyle.

Da nun die Verfasser in den Salzen des Oxybassorins zwei Affinitäten durch Metall ersetzt gefunden haben (K_2, Cu, Ag_2 etc.), so glauben sie, dass in dem Oxybassorin, trotz seines ausgesprochen sauren Charakters, keine Carboxylgruppen vorhanden seien.

Ich dagegen halte im Gegentheil durch die Arbeit von Dreyfuss und Hilger die Gegenwart der Carboxylgruppe im Oxybassorin, und somit im Traganth, für bewiesen, und dies umsomehr, da die Elementaranalyse, welche sehr leicht einen etwas zu hohen Wasserstoffgehalt liefert, in dieser Hinsicht kaum genügenden Aufschluss gewährt.

Ferner möchte ich gegenüber der Angabe von H. und D. auf S. 1182, dass die Verfasser aus dem Traganth (Fadentraganth) durch directe Krystallisation aus den Producten der Hydrolyse keine anderen Zucker als Arabinose erhalten haben, erwähnen, dass auch Widtsoe und ich[3]) durch directe Krystallisation aus hydrolysirtem Traganth nur Arabinose oder (aus anderen Traganthen) Xylose erhalten haben. Die von uns aus allen Traganthen dargestellte Fucose haben wir (wie auch aus dem Fucus) nur durch vorherige Fällung als Hydrazon und Zersetzung des letzteren

---

[1]) Diese Berichte 33, 1178 [1900]. [2]) Mit H = 1.01 würde es 1:8.32 sein.
[3]) Diese Berichte 33, 143 [1900].

mit Benzaldehyd erhalten, also durch eine Operation, welche H. und D. nicht ausgeführt haben.

Zur Controlle der früheren Arbeiten von W. und T. und zugleich zur Vorbereitung auf solche feineren Darstellungen von selteneren Zuckerarten, habe ich Herrn K. Oshima ersucht, die Fucose-Darstellung aus Traganth nach unseren Vorschriften zu wiederholen, und er hat hierbei völligen Erfolg gehabt, indem er Fucose-Hydrazon und Fucose mit allen ihren Eigenschaften und so auch der richtigen Drehung erhalten hat.

Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

---

217. Roland Scholl und Ernst Bertsch: Synthetische Verwendung des Knallquecksilbers. Eine Synthese von Phenolaldoximen[1]).

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule in Karlsruhe.]

(Eingegangen am 29. April 1901.)

Umlängst hat R. Scholl[2]) eine Methode zur Synthese aromatischer Aldoxime mitgetheilt, die darauf beruht, dass bei der Einwirkung von Knallquecksilber und Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe sich die Knallsäure als Oxim des Kohlenoxyds zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff des Benzolkerns einschiebt.

$$C_6H_6 + C{:}N.OH = C_6H_5.CH{:}N.OH.$$

Wir haben daraufhin Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob auch Phenole dieser Reaction zugänglich seien. Da die Benutzung von Aluminiumchlorid als Condensationsmittel bei Phenolen nur unter Bedingungen zum Ziele führt[3]), die für uns nicht verwendbar waren, die Einwirkung von Knallquecksilber allein auf Phenole zu Urethanen führt[4]):

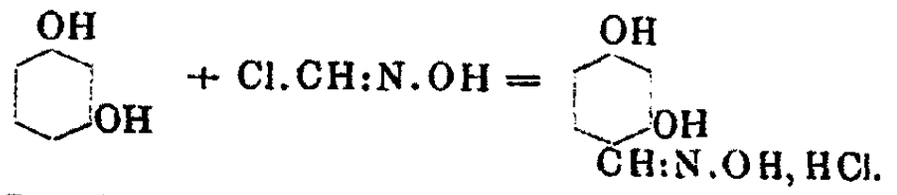
$$C_6H_5.OH + C{:}N.OH \longrightarrow CO\begin{matrix}<^{NH_2}\\ _{OC_6H_5}\end{matrix},$$

indem sich die Knallsäure bei der hohen Reactionstemperatur zunächst in Isocyansäure umlagert, und da Lösungen von Alkalifulminaten auf Phenole selbst beim Erhitzen nicht zu reagiren scheinen, haben wir zur Verwirklichung der genannten Synthese folgenden Weg einge-

[1]) Das Verfahren wurde von J. H. Ziegler übernommen. D.-R.-P. 114195.
[2]) Diese Berichte 32, 3492 [1899].
[3]) Gattermann und Berchelmann, diese Berichte 31, 1765 [1898].
[4]) R. Scholl und F. Kacer, diese Beriche 33, 51 [1900].

schlagen, der allerdings nur bei mehrwerthigen Phenolen mit metaständigen Hydroxylen gangbar befunden wurde.

Wenn man Knallquecksilber bei niederer Temperatur mit concentrirter Salzsäure oder ätherischem Chlorwasserstoff behandelt, entsteht eine ätherlösliche, höchst zersetzliche Verbindung, das Monochlorformaldoxim, CHCl:N.OH [1]). Auf einwerthige Phenole wirkt diese Substanz nicht ein, von den mehrwerthigen dagegen werden alle jene, welche metaständige Hydroxyle und dazu eine freie *p*-Stelle haben, schon bei 0° und darunter in der Weise angegriffen, dass unter Austritt von Chlorwasserstoff Aldoxime in Form ihrer Chlorhydrate entstehen:



Die Reaction ist praktisch verwerthbar, denn sie nimmt einen höchst einfachen Verlauf. Suspendirt man Knallquecksilber in einer Lösung des betr. mehrwerthigen Phenols in absolutem Aether und leitet unter Kühlung Chlorwasserstoff ein, so verschwindet das Knallquecksilber allmählich, und an seiner Stelle scheidet sich das salzsaure Salz des Aldoxims in Krystallen aus. Die Ausbeuten sind schon beim Resorcin gut und erreichen beim Phloroglucin die theoretische Höhe. Aus den Aldoximen können die Aldehyde durch Einwirkung von heisser, mässig verdünnter Schwefelsäure leicht rein gewonnen werden.

Die neue Synthese ist ein Analogon der von Gattermann und Köbner [2]) aufgefundenen Synthese von Phenolaldiminen aus mehrwerthigen Phenolen mit metaständigen Hydroxylen, Blausäure und Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung.

Versuche, die Aldoximsynthese auch auf aromatische Amine auszudehnen, sind erfolglos geblieben. Weder aus Anilin noch aus Dimethylanilin konnten trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen die entsprechenden Aldoxime erhalten werden. Die Einwirkung von Knallquecksilber auf Dimethylanilin hat zu einem anderen merkwürdigen Ergebnisse geführt. Das Knallquecksilber wirkt, wie wir demnächst ausführlich mittheilen werden, lediglich als Oxydationsmittel, vielleicht unter vorheriger Umlagerung in Quecksilbercyanat, und verwandelt das Dimethylanilin in Tetramethyl-*p*-diamidodiphenylmethan. Daneben bildet sich eine gelbe Base $C_{20}H_{24}O_2N_4$ von noch nicht aufgeklärter Constitution.

---

[1]) R. Scholl, diese Berichte **27**, 2816 [1894]; Nef, Ann. d. Chem. **280**, 303 [1894].

[2]) Diese Berichte **32**, 278 [1899].

Experimentelles.

β-Resorcylaldoxim, C_6H_3 (*OH* 1, *OH* 3, *CH:N.OH* 4)

Durch Vorversuche wurde festgestellt, dass es sich empfiehlt, etwas mehr als die für die Umsetzung

$$C_6H_4(OH)_2 + C{:}N.OH = C_6H_3(OH)_2.CH{:}N.OH$$

berechnete Menge Knallquecksilber, $(C{:}NO)_2Hg$), nämlich etwa $^3/_4$ Mol. auf 1 Mol. Resorcin zu verwenden. Für die Reinheit des entstehenden Oxims und zur Beschränkung der gleichzeitigen Bildung von Farbstoffen ist es ferner von Vortheil, die Reaction in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz vor sich gehen und zu ihrer Vollendung das Gefäss noch über Nacht im Eisschranke stehen zu lassen. Man verfährt folgendermaassen:

Eine Lösung von 10 g Resorcin in 80 ccm absolutem Aether, in der 21 g ätherfeuchtes Knallquecksilber suspendirt worden sind, wird unter beständigem Schütteln in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt. Das Knallquecksilber wird ziemlich rasch zersetzt, und an seine Stelle tritt ein Krystallbrei von Resorcylaldoximchlorhydrat, vermengt mit nur wenig Quecksilberchlorid, dessen grösster Theil in die ätherische Lösung geht. Das Gefäss wird in der Kältemischung über Nacht in den Eisschrank gestellt. Man könnte nun die ätherische Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen salzsauren Resorcylaldoxim abfiltriren, um dieses für sich zu verarbeiten; zweckmässiger verfährt man jedoch so, dass man die rothbraune Aetherlösung sammt dem Niederschlage auf 300 ccm Eiswasser giesst, das freie Oxim herausäthert, den Aether auf etwa 50 ccm concentrirt, mit geschmolzenem Glaubersalz trocknet, und das Oxim als salzsaures Salz nunmehr in reinerer Form wieder ausfällt. Durch Auflösen des Letzteren in Wasser und Ausäthern dieser Lösung wird das reine, nur noch schwach gefärbte Aldoxim in einer Ausbeute von 6.2 g gewonnen. Aus heissem Wasser erhält man es mit Hülfe von Thierkohle in farblosen Nadeln, die bei 197° unter Bildung eines rothen Farbstoffes schmelzen, während der Schmelzpunkt des bekannten β-Resorcylaldoxims von Marcus [1]) zu 191° angegeben worden ist.

0.274 g Sbst.: 22.2 ccm N (20°, 750 mm).

$C_7H_7O_3N$. Ber. N 9.14. Gef. N 9.14.

Um die Constitution sicher zu stellen, haben wir unser Aldoxim in den zugehörigen Aldehyd verwandelt. Da wir die hier in Betracht kommenden Methoden, Erhitzen des Oxims mit Eisenchlorid [2])

[1]) Diese Berichte 24, 3651 [1891].

[2]) Gabriel, diese Berichte 15, 2004 [1882].

oder Kaliumbichromat [2]) und verdünnter Schwefelsäure, oder mit mässig verdünnter Schwefelsäure allein gleich brauchbar befanden, haben wir der letzten als der einfachsten den Vorzug gegeben. 1 g Aldoxim wurde mit 100 ccm Wasser und 60 ccm concentrirter Schwefelsäure 5 Min. bis nahe zum Sieden erhitzt und die Lösung ausgeäthert. Die Ausbeute an dem ein wenig gelblich gefärbten, aber so gut wie reinen Aldehyd betrug 0.8 g. Aus heissem Wasser, dem ein wenig Thierkohle zugesetzt wurde, krystallisirte er in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt des β-Resorcylaldehyds, $C_6H_3(OH)_2.CHO$ (1.3.4).

Orcylaldoxim, C_6H_2 < *CH₃* 1, *OH* 3, *OH* 5, *CH: N. OH* 6.

Angewandt wurden 10 g Orcin, 20 g ätherfeuchtes Knallquecksilber (entsprechend etwa 18 g trocknem Salze), 90 ccm absoluten Aethers. Beim Einleiten des Chlorwasserstoffs färbt sich die Aetherlösung zuerst kirschroth, dann rothbraun; es bildet sich mehr Farbstoff als beim Resorcin, aber er ist unlöslich in angesäuertem Wasser und wird beim Eingiessen des Reactionsproductes in Eiswasser abgeschieden, während das Oxim in Lösung bleibt. Die Ausbeute an Aldoxim beträgt 7.7 g. Aus heissem Wasser mit wenig Thierkohle krystallisirt es in glänzenden farblosen Nadeln vom Schmp. 200°, ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Eisessig, schwer in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Ligroïn.

0.1785 g Sbst.: 13.3 ccm N (19°, 751 mm).

$C_8H_9O_3N$. Ber. N 8.38. Gef. N 8.45.

Der erwähnte Farbstoff wurde mit Wasser ausgekocht und durch Auflösen in verdünnter Natronlauge und Wiederausfällen durch Essigsäure gereinigt. Er krystallisirt aus Eisessig in dunkelbraunen Nadeln von metallischem Glanze und löst sich in verdünntem Natron mit starker Fluorescenz. Er ist wahrscheinlich identisch mit dem von Schwarz [1]) aus Orcin mit Chloroform und Natronlauge dargestellten Orcinaurin.

Auch dieses Aldoxim haben wir zur Feststellung seiner Constitution in den zugehörigen Aldehyd verwandelt. Aus 1 g erhielten wir 0.7 g Aldehyd, den wir zuerst aus Benzol, dann aus heissem Wasser mit wenig Thierkohle umkrystallisirten. Seinen Schmelzpunkt

[2]) Gabriel und R. Meyer, diese Berichte 14, 829 [1881]; Gabriel, diese Berichte 15, 838 [1882].

[1]) Diese Berichte 13, 546 [1880].

fanden wir bei 181—182°, ein wenig höher als er zuletzt von Gattermann[1]) für Orcylaldehyd, C_6H_2(OH 1, OH 3, CHO 4, CH_3 5), angegeben worden ist.

Aldoxim aus Pyrogallol, C_6H_2(*OH* 1, *OH* 2, *OH* 3, *CH:N.OH* 4).

Angewandt 10 g Pyrogallol, 19 g ätherfeuchtes Knallquecksilber, 90 ccm absoluten Aethers. Die Ausbeute ist geringer als beim Resorcin und Orcin und beträgt nur 2.2 g. Aus heissem Wasser, dem man etwas Thierkohle zugefügt hat, krystallisirt das Oxim in farblosen, glänzenden Nadeln, die sich bei 194° bräunen und bei 204° zersetzen. Sie lösen sich in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, sind aber so gut wie unlöslich in Benzol, Ligroïn, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

0.1515 g Sbst.: 11 ccm N (19°, 756 mm).

$C_7H_7O_4N$. Ber. N 8.28. Gef. N 8.30.

Zur Umwandlung in den Pyrogallolcarbonaldehyd haben wir zur besseren Vermeidung der Bildung von Nebenproducten in verdünnterer Lösung gearbeitet, als bei den vorhergehenden Beispielen und 0.15 g Aldoxim mit 300 ccm Wasser und 60 ccm concentrirter Schwefelsäure 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Durch Ausäthern gewannen wir 0.2 g Pyrogallolcarbonaldehyd und brachten ihn durch Umkrystallisiren aus Benzol auf den Schmelzpunkt 161—162°, der etwas höher liegt, als er von Gattermann[2]) für den Aldehyd C_6H_2(OH 1, OH 2, OH 3, CHO 4) angegeben worden ist.

Phloroglucylaldoxim, C_6H_2(*OH* 1, *OH* 3, *OH* 5, *CH:N.OH* 2).

Das Phloroglucin haben wir, da mit dem käuflichen Producte schlechte Resultate erzielt wurden, nach der guten Vorschrift von Flesch[3]) aus *symm.* Trinitrobenzol über das *symm.* Triamidobenzol selbst bereitet und für die Reaction bei 100° entwässert.

[1]) Diese Berichte 31, 1768 [1898]; 32, 280 [1899].
[2]) Diese Berichte 31, 1769 [1898]. [3]) Wiener Monatshefte 18, 758.

Angewandt wurden 10 g Phloroglucin, 19 g trocknes Knallquecksilber, 90 ccm absoluten Aethers. Das über Nacht im Eisschrank aufbewahrte Reactionsproduct wurde etwas abweichend von den früheren Versuchen in der Weise verarbeitet, dass wir den Niederschlag des rohen Chlorhydrates auf dem Filter sammelten, mit trocknem Aether wuschen, dann in Wasser auflösten, den ätherischen Auszug dieser wässrigen Lösung bis auf etwa 40 ccm concentrirten und zur Entfernung des mitgelösten Quecksilberchlorids wiederholt mit je $^1/_3$ Volumen gesättigter Kochsalzlösung ausschüttelten, bis Schwefelammonium in letzterer kein Quecksilber mehr anzeigte. Der Aether gab beim Verdampfen einen Rückstand von 12 g Oxim, eine fast quantitative Ausbeute. Aus wenig heissem, frisch ausgekochtem, destillirtem Wasser, dem etwas Thierkohle zugesetzt war, umkrystallisirt, bildet es fast farblose, beim Aufbewahren gelb werdende Krystalle, die sich bei 130° röthlich, bei stärkerem Erhitzen dunkler färben und bei 195° zersetzen. Sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser, sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, so gut wie unlöslich in Benzol, Ligroïn, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

1.2875 g lufttrockne Sbst.: 0.1225 g H_2O (110°). — 0.1682 g wasserfreie Sbst.: 12 ccm N (18°, 757 mm)

$C_7H_7O_4N + H_2O$. Ber. H_2O 9.62. Gef. H_2O 9.51.

$C_7H_7O_4N$. Ber. N 8.28. Gef. N 8.25.

Zur Umwandlung in den Phloroglucinaldehyd wurde 1 g Aldoxim in die zum Sieden erhitzte Lösung von 60 ccm Wasser eingetragen, die Lösung nach 1 Minute rasch abgekühlt und mit Aether ausgezogen. Bei längerem Erhitzen tritt leicht Farbstoffbildung ein. Ausbeute an Phloroglucinaldehyd 0.9 g. Aus 70—80° warmem Wasser krystallisirt der Aldehyd nach dem Behandeln der Lösung mit wenig Thierkohle in farblosen glänzenden Nadeln, ist löslich in Alkohol, Aether und Aceton, schwer in kaltem Wasser, so gut wie unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroïn. Er zeigt, wie Gattermann[1]) angegeben hat, keinen erkennbaren Schmelzpunkt, färbt sich bei 150° rothbraun, bei stärkerem Erhitzen dunkler und zersetzt sich bei etwa 210°.

0.125 g bei 80—90° im Vacuum entwässerte Sbst.: 0.2505 g CO_2, 0.0470 g H_2O.

$C_7H_6O_4$. Ber. C 54.54, H 3.9.
Gef. » 54.65, » 4.17.

[1]) Diese Berichte 32, 281 [1899].

218. Adolf Jolles: Zur Kenntniss der Eiweisskörper.

(Vorläufige Mittheilung.)

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

(Eingegangen am 29. April 1901.)

Ausgehend von Versuchen in der Harnsäurereihe, die das Ergebniss geliefert haben, dass bei entsprechender Oxydation gewisser Stickstoff-haltiger Eiweisskörper der ganze Stickstoff oder ein von der Constitution abhängiger Bruchtheil desselben in Harnstoff übergeht, habe ich versucht, festzulegen, welches die Bedingungen für diese Reactionen sind. Als Ergebniss der zu diesem Zwecke unternommenen Arbeiten lassen sich bis jetzt folgende Regeln zur Harnstoff-Bildung aussprechen:

Der Harnstoff entsteht aus der $CO.NH_2$- resp. CO.NH-Gruppe; Beispiele hierfür sind — abgesehen von dem ziemlich selbstverständlichen Verhalten der Ureïde — die Purinbasen[1]), Hippursäure[2]), Asparagin[3]), Lactamid, Succinamid, Benzoylasparaginsäure. Bei allen diesen Körpern tritt ebenso viel Stickstoff in Form von Harnstoff aus, als $CO.NH_2$- resp. CO.NH-Gruppen vorhanden sind. So geben z. B. die methylirten Purinkörper den Stickstoff der $CO.N(CH_3)$-Gruppen nicht in Form von Harnstoff ab, ebenso wenig wie die Amidosäuren, Glykocoll und Asparaginsäure, Harnstoff liefern. Das Asparagin z. B., welches von zwei Stickstoffen eines in der Säure-Amino-Gruppe enthält, giebt genau die Hälfte des Stickstoffes als Ammoniak ab, die andere Hälfte als Harnstoff.

Ob nun die CO.NH-Gruppe befähigt ist, Harnstoff zu liefern, hängt im Wesentlichen von der leichten Oxydirbarkeit des Complexes ab, an dem sie hängt, und ferner auch von der Structur dieses Restes.

Anknüpfend an diese Ergebnisse habe ich die auf gleiche Weise erhaltenen Oxydationsproducte der Eiweisskörper untersucht. Das Verfahren, nach dem ich gearbeitet habe, ist in diesen Berichten[4]) bereits publicirt worden und ergiebt folgende Spaltungsproducte:

1. Ammoniak, 2. Harnstoff, 3. durch Phosphorwolframsäure fällbare Substanzen (Methylamin, Diamidosäuren, Glykocoll), 4. Stickstoff-haltige Substanzen im Filtrate des Phosphorwolframsäure-Niederschlages unbekannten Charakters.

Die Eiweisskörper wurden, soweit deren Ueberführung in den krystallinischen Zustand derzeit möglich ist, in dieser Form untersucht; dabei wurden nachstehende Zahlen gefunden:

[1]) Diese Berichte 33, 1246, 2119 [1900].
[2]) Diese Berichte 33, 2834 [1900]. [3]) Diese Berichte 34, 386 [1901].
[4]) Diese Berichte 34, 386 [1901].

	Gesammt-Stickstoff	Volumetrischer Stickstoff	Harnstoff-Stickstoff	Stickstoff im Phosphorwolframsäure-Niederschlage	Filtrat-Stickstoff	In pCt. des Gesammt-Stickstoffes			
						Volumetr. Stickstoff	Harnstoff-Stickstoff	Phosphorwolframs. Stickstoff	Filtrat-Stickstoff
	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.				
Kryst. Eieralbumin .	14.98	11.86	11.80	3.12	—	79.17	78.77	20.82	—
Kryst. Serumglobulin.	15.94	12.06	12.00	3.93	—	75.65	75.28	24.65	—
Kryst. Serumalbumin.	16.04	13.01	12.97	3.18	—	81.10	80.86	19.82	—
Oxyhaemoglobin . .	16.91	15.44	15.43	1.50	—	91.30	91.24	8.87	—
Caseïn	15.30	11.20	11.12	3.90	—	73.20	72.67	25.49	—
Fibrin	16.64	7.52	7.56	4.09	4.87	45.19	45.43	24.57	24.62
Vitellin aus Eigelb .	15.30	12.04	11.96	3.21	—	78.69	78.16	20.98	—
Vitellin aus Pflanzen	17.98	8.18	8.22	3.23	6.19	46.26	46.44	18.32	35.01

Aus diesen Zahlen ergeben sich sehr erhebliche Unterschiede der Eiweisskörper unter einander. Ammoniak ist immer nur in Spuren vorhanden, der Harnstoff hingegen schwankt zwischen 45—90 pCt. des Gesammt-Stickstoffs. Auch bezüglich des Filtrat-Stickstoffs ergeben sich principielle Unterschiede der Eiweisskörper. In allen Fällen wurden in der Phosphorwolframsäurefällung Hexonbasen (Arginin, Hystidin und Lysin) nachgewiesen; ich verweise diesbezüglich auf meine, an anderer Stelle erscheinende, ausführliche Abhandlung.

Besonders von Bedeutung ist der vorwiegende Gehalt des Eiweisses an harnstoffbildenden Gruppen, die wir, soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, als CO.NH-Gruppen auffassen müssen.

Obzwar der eigentliche Mechanismus der Reaction noch nicht hinlänglich aufgeklärt ist, so kann man sich den Vorgang nach folgendem Schema versinnbildlichen:

$$2R.CO.NH_2 + H_2O + 2O = 2R.OH + CO_2 + CO{<}^{NH_2}_{NH_2}.$$

Hierbei ist unter R jene Gruppe resp. jener Theil des Gesammtcomplexes zu verstehen, an dem die CO.NH-Gruppe hängt. Selbstverständlich kann die Oxydation des Körpers R.OH — der einen Alkohol oder eine Säure vorstellt — noch weiter gehen, was für die Reaction bezüglich des Harnstoffes irrelevant ist, und ich kann für die Richtigkeit dieses Theiles der Oxydations-Gleichung keineswegs einstehen. In welcher Weise diese CO.NH- resp. $CO.NH_2$-Gruppen untereinander verkettet sind, kann derzeit nicht ausgesagt werden.

Inwieweit das physiologische Verhalten der Eiweisskörper von ihrer Fähigkeit der Harnstoffbildung abhängt, wird durch weitere Versuche, speciell Nährversuche, eingehend untersucht werden.

219. E. Diller und St. v. Kostanecki: Zur Synthese des Luteolins.

(Eingegangen am 30. April 1901.)

In der vor Kurzem von Kostanecki, Różycki und Tambor[1]) mitgetheilten Synthese des Luteolins wurde ein β-Diketon benutzt, das nach seiner Entstehung und seinen Reactionen zweifellos als das 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-benzoylacetophenon angesehen werden musste; indessen gelang es damals nicht, diese Verbindung krystallisirt zu erhalten.

Dies ist uns erst geglückt, als wir nach einem etwas modificirten Verfahren das 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-benzoylacetophenon in grösserer Reinheit darstellten und seine alkoholische Lösung längere Zeit in der Winterkälte stehen liessen.

2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-benzoylacetophenon,

$$(\overset{2.4.6}{C H_3 O})_3 C_6 H_2 . CO . CH_2 . CO (1) C_6 H_3 (O \overset{3.4}{C H_3})_2 .$$

Es hat sich als zweckmässig erwiesen, das in der oben erwähnten Abhandlung angegebene Gemisch von Veratrumsäureäthylester, Phloracetophenontrimethyläther und metallischem Natrium nicht 1—2 Stunden, sondern nur so lange auf 120° zu erhitzen, bis alles metallische Natrium verschwunden war, was in der Regel nach kurzer Zeit eintrat.

Die Verarbeitung der Reactionsmasse geschah nach der damals gegebenen Vorschrift. Das durch Kohlensäure in Freiheit gesetzte rohe β-Diketon wird in Alkohol gelöst und die concentrirte Lösung in der Kälte stehen gelassen. Es scheidet sich ein Theil des β-Diketons am Boden des Gefässes als Gallerte ab, erst nach längerem Stehen erscheinen einige Kryställchen auf der Oberfläche der Lösung.

Man erwärmt nun vorsichtig, sodass sich nur die Gallerte löst. Lässt man die Lösung langsam erkalten, so erhält man einen Krystallbrei, der abfiltrirt und auf poröses Porzellan gebracht wird. Zur völligen Reinigung haben wir die Substanz mehrmals in Alkohol gelöst und durch Hineinwerfen eines Kryställchens ohne Schwierigkeiten zum Krystallisiren gebracht. Das 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-Benzoylacetophenon krystallisirt in kleinen Warzen oder Krystallkrusten. Schmp. 112—113.5°.

$C_{20} H_{22} O_7$. Ber. C 64.17, H 5.88.
Gef. » 63.96, » 6.19.

[1]) Diese Berichte 33, 3410 [1900].

2.4.6.3'-Tetramethoxy-4'-äthoxy-benzoylacetophenon,

$(\overset{2.4.6}{CH_3O})_3C_6H_2(1)CO.CH_2.CO(1)C_6H_3(O\overset{3}{C}H_3)(O\overset{4}{C}_2H_5)$.

Grösseres Krystallisationsvermögen besitzt das 2.4.6.3'-Tetramethoxy-4'-Aethoxy-Benzoylacetophenon, welches wir durch Paarung des Aethylvanillinsäureäthylesters mit Phloracetophenontrimethyläther auf ganz dieselbe Weise wie das vorhergehende β-Diketon erhalten haben. Es krystallisirt aus Alkohol in Krystallkrusten, die unter dem Mikroskop als sehr schwach gelbliche, zu Rosetten gruppirte Nädelchen erscheinen. Schmp. 106—107°.

$C_{21}H_{24}O_7$. Ber. C 64.94, H 6.18.
Gef. » 64.91, » 6.36.

Die alkoholischen Lösungen beider β-Diketone werden durch Eisenchlorid schmutzig roth gefärbt.

Isonitroso-2.4.6.3'-Tetramethoxy-4'-äthoxy-benzoylacetophenon,

$(\overset{2.4.6}{CH_3O})_3C_6H_2(1)CO.C(:N.OH)CO(1)C_6H_3(\overset{3}{O}CH_3)(O\overset{4}{C}_2H_5)$.

In ähnlicher Weise wie Neufville und v. Pechmann[1]) das Benzoylacetophenon (Dibenzoylmethan) nitrosirt haben, lässt sich auch die Isonitrosoverbindung des 2.4.6.3'-Tetramethoxy-4'-Aethoxy-Benzoylacetophenons darstellen.

Zu einer Lösung des β-Diketons in Chloroform setzt man die molekulare Menge Amylnitrit hinzu und säuert die Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure an. Die Isonitrosoverbindung scheidet sich nach einigem Schütteln als gelbe krystallinische Masse aus. Man setzt nun etwas Alkohol hinzu, bringt alles auf ein Filter und trocknet die mit Alkohol ausgewaschene Masse auf porösem Porzellan. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig-Alkohol erhält man kurze, dicke, gelbe Nädelchen, die bei 170° unter Gasentwickelung schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe aufgenommen werden.

$C_{21}H_{23}NO_8$. Ber. C 60.43, H 5.51, N 3.35.
Gef. » 60.20, » 5.74, » 3.42.

Isonitroso-2.4.6.4'-Tetramethoxy-benzoylacetophenon,

$(\overset{2.4.6}{CH_3O})_3C_6H_2(1)CO.C(:N.OH).CO(1)C_6H_4(O\overset{4}{C}H_3)$.

In ganz derselben Weise haben wir auch die Isonitrosoverbindung des zum Apigenin führenden β-Diketons[2]) erhalten. Sie krystallisirt

[1]) Diese Berichte 23, 3378 [1890].

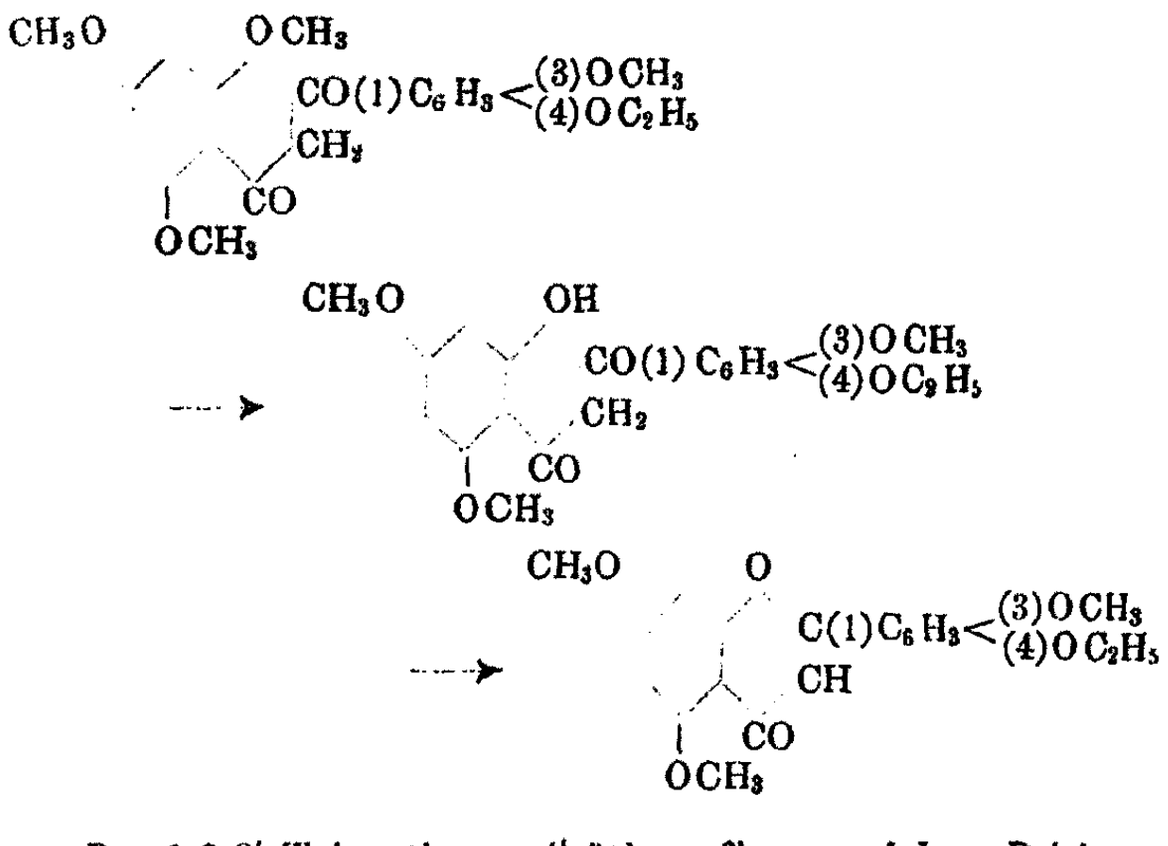
[2]) Die Ausbeute an dem 2.4.6.4'-Tetramethoxy-benzoylacetophenon lässt sich erhöhen, wenn man nicht Xylol (diese Berichte 33, 1988. 900]), sondern einen Ueberschuss von Anissäure als Lösungsmittel bei der Reaction verwendet. Zu einem Gemische von 3 g Phloracetophenonmethyl-

aus Eisessig-Alkohol in gelben Prismen, die bei 189° unter Gasentwickelung schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit oranger Farbe aufgenommen werden.

$C_{19}H_{19}NO_7$. Ber. 61.12, H 5.09, N 3.75.
Gef. 61.44, » 5.41, » 4.01.

Verhalten des 2.4.6.3'-Tetramethoxy-4'-äthoxy-benzoyl-acetophenons beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure.

Die Ueberführung des 2.4.6.3'-Tetramethoxy-4'-äthoxy-benzoyl-acetophenons in das 1.3.3'-Trimethoxy-4'-äthoxyflavon geschieht schon beim Eintragen in warme Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.7):



Das 1.3.3'-Trimethoxy-4'-äthoxyflavon wird zur Reinigung aus heissem Xylol umkrystallisirt. Es bildet weisse Nadeln vom Schmp. 222—222.5°. In Alkohol ist es sehr schwer löslich. Die heisse alkoholische Lösung besitzt eine schwache bläuliche Fluorescenz. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich das Flavonderivat in weissen Prismen aus, und die Mutterlauge besitzt alsdann eine starke violetblaue Fluorescenz.

$C_{20}H_{20}O_6$. Ber. C 67.42, H 5.62.
Gef. » 67.64, » 5.64.

äther und 7 g Anissäureäthylester setzt man 0.5 g granulirtes Natrium hinzu und erwärmt das Gemisch nur so lange auf 120°, bis alles metallische Natrium verschwunden ist. Die Verarbeitung der Reactionsmasse geschieht nach der früher gegebenen Vorschrift. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man weisse Nadeln, die bei 107° zu einer milchigen Flüssigkeit schmelzen.

Das 1.3.3'-Trimethoxy-4'-äthoxyflavon lässt sich nur schwierig durch vollständige Entalkylirung in Luteolin überführen. Kocht man es mehrere Stunden mit Jodwasserstoffsäure (1.9), so resultirt ein Product, welches, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, ein Gemenge von Nadeln (Luteolin) und von kleinen glitzernden Blättchen ergiebt. Ist viel von den Blättchen vorhanden, so muss man das Kochen mit Jodwasserstoffsäure wiederholen. Sind hingegen nur wenige Blättchen zu bemerken, so kann man auf folgende Weise das Luteolin rein erhalten. Man löst das Product in Alkohol auf und setzt viel siedendes Wasser hinzu. Das Luteolin krystallisirt sofort in schönen, gelben, garbenartig gruppirten Nadeln aus, während die Ausscheidung der gelben Blättchen langsamer erfolgt. Filtrirt man das Luteolin von der noch warmen Lösung ab und wiederholt die beschriebene Operation mehrere Male, so kann man das Luteolin vollständig rein erhalten. Eine Controlle der Reinheit des Luteolins liefert ausschliesslich die mikroskopische Untersuchung des Präparates, da der Schmelzpunkt des Luteolins durch Anwesenheit einer geringen Menge der erwähnten Blättchen nicht beeinflusst wird. Dass reines Luteolin einheitlich in Nadeln krystallisirt, müssen wir übrigens gegenüber A. G. Perkin und Horsfall[1]) ausdrücklich betonen, die über das aus dem Luteolintrimethyläther regenerirte Luteolin folgendermaassen sich äussern: »The final product separated as a mixture of needles and leaflets and luteolin thus seems to crystallise in two forms.« Offenbar enthielt dieses Luteolin noch eine geringe Menge des nicht völlig entmethylirten Productes, eine Annahme, die um so wahrscheinlicher ist, als Perkin beim Luteolin aus dem Wau die Anwesenheit von Blättchen nicht constatirt hat.

Wir haben uns bemüht, den so schwierig entmethylirbaren Luteolinmethyläther zu fassen. Zu diesem Zwecke wurde das 1.3.3'-Trimethoxy-4'-äthoxyflavon mit gleichen Raumtheilen Eisessig und Jodwasserstoffsäure (1.96) erhitzt; es entstand zunächst eine klare Lösung, aus der sich bei weiterem Kochen ein krystallinischer Niederschlag abschied. Sobald sich der Niederschlag nicht mehr vermehrte, unterbrachen wir die Reaction und krystallisirten das Product aus Alkohol um. Der so erhaltene Körper war identisch mit dem von uns bei der Synthese des Luteolins beobachteten Nebenproducte. Er war schwer löslich in Alkohol und krystallisirte in glitzernden Blättchen vom Schmp. 270°. Die Analyse spricht dafür, dass ein Luteolinmonomethyläther vorliegt.

$C_{16}H_{12}O_6$. Ber. C 64.00, H 4.00.
Gef. » 63.57, » 4.18.

[1]) Journ. Chem. Soc. 77, 1320.

Da die Verbindung Beizen anfärbt, so muss die Methoxygruppe nothwendiger Weise in dem Phloroglucinkerne und nicht in dem Protocatechusäurereste stehen, somit entweder an der Stelle 1 oder 3. Wir glauben annehmen zu dürfen, dass dieser Luteolinmonomethyläther das 3-Methoxy-1.3'.4'-trioxyflavon vorstellt, da Perkin allem Anscheine nach dieselbe Verbindung aus dem Luteolin-3.3'.4'-trimethyläther erhalten hat.

Dass übrigens die im Chromonkerne ätherificirten Oxyflavone schwieriger entalkylirbar sind als diejenigen, welche in dem seitlichen Benzolkerne Alkyloxygruppen enthalten, haben wir mehrmals beobachtet.

Zum Schluss möchten wir darauf hinweisen, dass das von Fleischer und Fromm[2]) beschriebene Digitoflavon, $C_{15}H_{10}O_6$, eine merkwürdige Uebereinstimmung in den Eigenschaften mit dem Luteolin besitzt. Der Schmelzpunkt, der Krystallwassergehalt, die Spaltungsproducte bei der Kalischmelze, die Eigenschaften der Acetylverbindung sprechen für die Identität beider Verbindungen. Allerdings fehlt in der Arbeit die Angabe, wie sich das Digitoflavon gegen gebeizte Baumwolle verhält. Gegen die Identität des Digitoflavons mit dem Luteolin spricht nur der Umstand, dass Fleischer eine Tribenzoylverbindung (Analyse, Molekulargewichtsbestimmung) und ein Tribenzolsulfonat (Schwefelbestimmung) erhalten hat. Unserer Erfahrung nach sind aber die Benzoylverbindungen bei den Oxyflavonen nicht gerade die geeignetsten Verbindungen für die Feststellung der Zahl der Hydroxylgruppen, und über die Brauchbarkeit der Benzolsulfonate fehlt in dieser Gruppe zur Zeit jede Erfahrung.

Solange die Verschiedenheit des Digitoflavons und des Luteolins nicht genauer präcisirt wird, können wir die Ansicht, dass im Digitoflavon ein neues Flavonderivat vorliegt, nicht als bewiesen erachten.

Bern, Universitätslaboratorium.

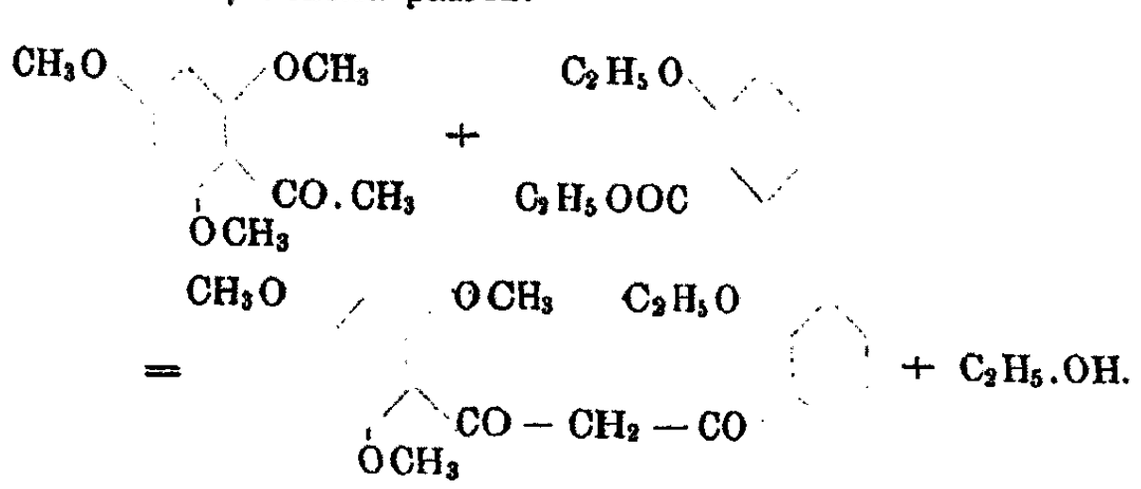
[1]) Vgl. insbesondere das Verhalten des 3.3'-Diäthoxyflavons beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Harpe und Kostanecki, diese Berichte 33, 324 [1900]).

[2]) Franz Fleischer, Digitoflavon, ein neuer Körper aus der Digitalis purpurea (mitgetheilt von E. Fromm, diese Berichte 32, 1181 [1899]).

220. St. v. Kostanecki und F. Webel: Ueber ein Isomeres des Apigenins.

(Eingegangen am 30. April 1901.)

Ebenso wie der Anissäureäthylester[1]) und der *m*-Aethoxybenzoësäureäthylester[2]), lässt sich auch der Aethylsalicylsäureäthylester bei Gegenwart von metallischem Natrium mit Phloracetophenontrimethyläther zu einem β-Diketon paaren:



2.4.6-Trimethoxy-2'-äthoxy-benzoylacetophenon,

$$(\overset{2.4.6}{CH_3O})_3.C_6H_2(1)CO.CH_2.CO(1)C_6H_4(2)OC_2H_5.$$

Ein Gemisch von 7.7 g Aethylsalicylsäureäthylester, 2.1 g Phloracetophenontrimethyläther und 0.46 g granulirtem Natrium wird auf 120° so lange erhitzt, bis alles metallische Natrium verschwunden ist. Zu der erkalteten Masse setzt man 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 in Alkohol gelöst und die Lösung einige Zeit stehen gelassen. Es setzt sich in geringer Menge ein rothgefärbter Niederschlag ab, von dem die hell gewordene Lösung abfiltrirt wird. Nach dem Einengen derselben erhält man das 2.4.6-Trimethoxy-2'-äthoxy-benzoylacetophenon in sehr langen, gestreiften Prismen, die bei 112° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.

$C_{20}H_{22}O_6$. Ber. C 67.04, H 6.14.
Gef. » 66.75, » 6.21.

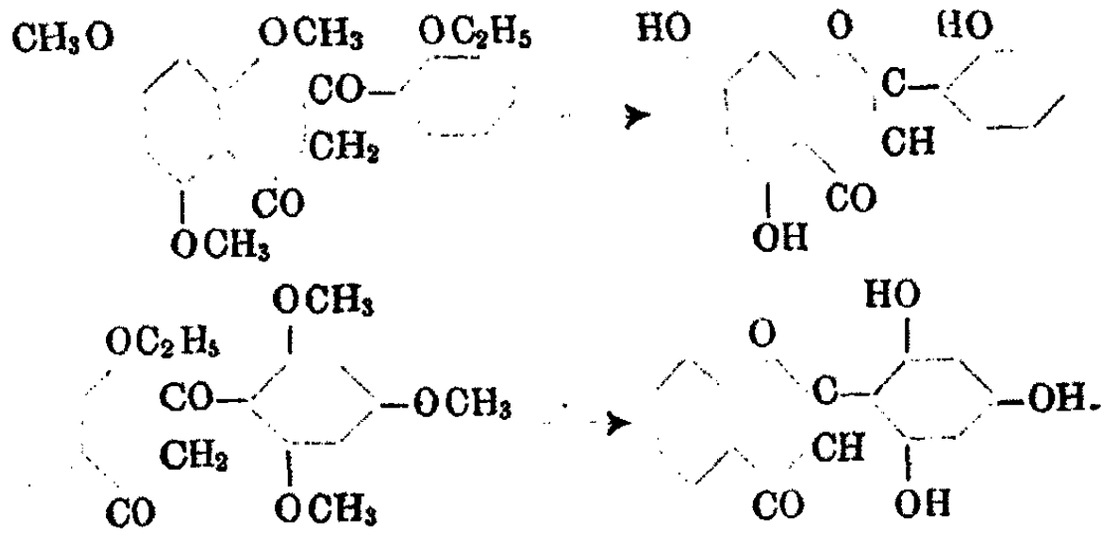
---

[1]) Czajkowski, Kostanecki und Tambor, diese Berichte 33, 1988 [1900].

[2]) Kostanecki und Steuermann, diese Berichte 34, 160 [1901].

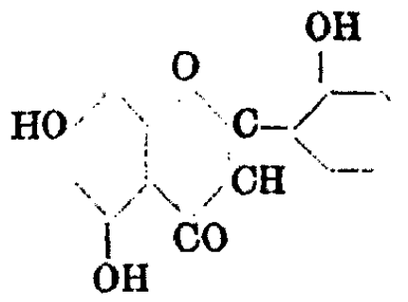
Verhalten des 2.4.6-Trimethoxy-2'-äthoxy-benzoylacetophenons beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure.

Theoretisch konnte bei diesem β-Diketon die Ringschliessung auf zweifache Weise erfolgen, sodass zwei isomere Trioxyflavone (das 1.3.2'- und das 2'.4'.6'-Trioxyflavon) resultiren konnten:



Wir konnten jedoch aus dem durch mehrstündiges Kochen des β-Diketons mit Jodwasserstoffsäure erhaltenen Reactionsproducte nur ein Trioxyflavon isoliren; es gelang uns nicht, die Anwesenheit eines Isomeren zu constatiren.

Die Frage, ob das von uns erhaltene Trioxyflavon das 1.3.2'- oder das 2'.4'.6'-Trioxyflavon vorstellt, liess sich auf Grund der von Dreher und Kostanecki festgestellten Regelmässigkeit durch das Studium seiner Alkylderivate ermitteln. Es ergiebt nicht einen Trimethyl- resp. Triäthyl-Aether, wie von dem 2'.4'.6'-Trioxyflavon zu erwarten wäre, sondern in Analogie mit denjenigen Oxyflavonen, die eine Hydroxylgruppe in Orthostellung zu dem Carboxyl enthalten, nur einen Dimethyl- resp. Diäthyl-Aether. Diese Aether liefern schwer lösliche, gelbe Natriumsalze, wie alle Oxyflavone, die ein freies Hydroxyl an der Stelle 1 enthalten; es kann somit keinem Zweifel unterliegen, dass das in Rede stehende Trioxyflavon als das 1.3.2'-Trioxyflavon anzusehen ist.

Das 1.3.2'-Trioxyflavon,  , ist leicht

löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig, aus dem es in sehr schwach gelblich gefärbten Nädelchen vom Schmp. 281° krystallisirt.

$C_{15}H_{10}O_5$. Ber. C 66.66, H 3.70.
Gef. » 66.57, 66.49, » 3.77, 3.92.

In Alkalien ist das 1.3.2'-Trioxyflavon mit grünlich-gelber Farbe leicht löslich. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen rein gelb und ergeben eine grünlich-gelbe Lösung, die eine schwache grünliche Fluorescenz besitzt.

1.3.2'-Triacetoxyflavon, $C_{15}H_7O_2(O.\overset{1.3.2'}{C}OCH_3)_3$.

Weisse, seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 178°.

$C_{21}H_{16}O_8$. Ber. C 63.63, H 4.04.
Gef. » 63.46, » 4.19.

Das 3.2'-Dimethoxy-1-oxyflavon, $C_{15}H_7O_2(\overset{3.2'}{O}CH_3)_2(\overset{1}{O}H)$, wurde durch Kochen der alkoholischen Lösung des Trioxyflavons mit Kalihydrat und Methyljodid erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in blassgelben, zu Rosetten gruppirten Nädelchen, die bei 154—156° schmelzen.

$C_{17}H_{14}O_5$. Ber. C 68.45, H 4.69.
Gef. » 68.56, » 4.87.

Neben dem Dimethyläther bildet sich in geringer Menge noch eine zweite, blassgelb gefärbte Verbindung, die in Alkohol schwerer löslich ist als der beschriebene Aether. Sie liefert so wie das 3.2'-Dimethoxy-1-oxyflavon ein schwer lösliches Natriumsalz, wenn man ihre alkoholische Lösung mit Natronlauge versetzt. Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt hier ein Homologes des 1.3.2'-Trioxyflavondimethyläthers vor, das durch den Eintritt einer Methylgruppe in den Phloroglucinkern entstanden ist.

3.2'-Dimethoxy-1-acetoxyflavon, $C_{15}H_7O_2(\overset{3.2'}{O}CH_3)_2(O.\overset{1}{C}OCH_3)$.

Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 96—97°.

$C_{19}H_{16}O_6$. Ber. C 67.06, H 4.70.
Gef. » 67.13, » 4.84.

Das 3.2'-Diäthoxy-1-oxyflavon, $C_{15}H_7O_2(\overset{3.2'}{O}C_2H_5)_2(\overset{1}{O}H)$, entsteht glatt beim Kochen einer alkoholischen Lösung des 1.3.2'-Trioxyflavons mit Kalihydrat und Aethyljodid. Es ist bedeutend leichter löslich in Alkohol als das 3.2'-Dimethoxy-1-oxyflavon und krystallisirt in blassgelben Nadeln, die bei 108—110° schmelzen.

$C_{19}H_{18}O_5$. Ber. C 69.23, H 5.52.
Gef. » 70.05, » 5.44.

3.2'-Diaethoxy-1-acetoxyflavon, $C_{15}H_7O_2(\overset{3.2'}{O}C_2H_5)_2(O.\overset{1}{C}OCH_3)$.

Weisse Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 120—122°.

$C_{21}H_{20}O_6$. Ber. C 68.47, H 5.43.
Gef. » 68.60, » 5.64.

1.3-Dimethoxy-2'-äthoxyflavon, $C_{15}H_7O_2(\overset{1.3}{O}CH_3)_2(\overset{2'}{O}C_2H_5)$.

Durch vorsichtiges Kochen des 2.4.6-Trimethoxy-2'-äthoxy-benzoylacetophenons mit Jodwasserstoffsäure lässt sich die Ringschliessung bewerkstelligen, ohne dass die Entalkylirung des gebildeten neutralen Aethers des 1.3.2'-Trioxyflavons stattfindet. Das 1.3-Dimethoxy-2'-äthoxyflavon krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 164—165° schmelzen.

$C_{19}H_{18}O_5$. Ber. C 69.93, H 5.52.
Gef. » 70.00, » 5.37.

Bern, Universitätslaboratorium.

221. Richard Willstätter und Adolf Bode: Ueberführung von Tropinon in *r*-Cocaïn.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingeg. am 29. April 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. G. Roeder.)

Nachdem vor Kurzem die Umwandlung von Cocaïn in Atropin durch die Oxydation des Ecgonins zu Tropinon und Reduction des Ketons zum Tropin verwirklicht worden ist[1]), gelang nunmehr auch der umgekehrte Process, der Aufbau eines inactiven Cocaïns aus dem Tropin mit Hülfe der Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf Tropinon.

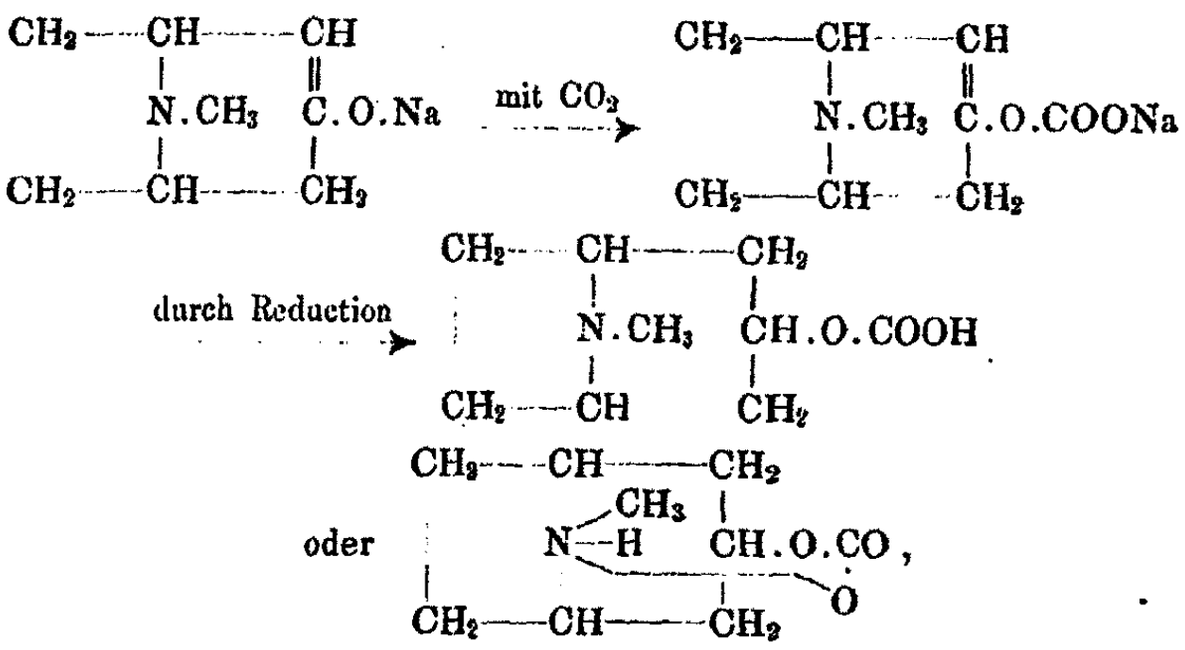
Wenn man die Producte dieser Reaction der Reduction unterwirft, dann begegnet man einem Gemenge mehrerer Verbindungen, welche zwar die Zusammensetzung des Ecgonins aufweisen, aber verschiedenartig constituirt sind: darunter befindet sich ein wirkliches Ecgonin. Um die noch wenig befriedigende Ausbeute an Letzterem zu steigern, bedarf es zeitraubender Versuche, da die Isolirung und Trennung der verschiedenen Reactionsproducte mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Wir wollen uns deshalb durch eine vorläufige Mittheilung unserer Ergebnisse das Recht auf die ungestörte, gründliche Ausarbeitung der partiellen Synthese von *r*-Cocaïn sichern; wir sind damit beschäftigt, Derivate der Kohlensäure anstatt des Kohlendioxyds anzuwenden, und beabsichtigen, das racemische Alkaloïd in die optischen Antipoden zu zerlegen. Auch haben wir damit begonnen, andere Aminoketone, deren Verhalten gegen Alkalimetall[2]) wir beschrieben haben, derselben Reaction zu unterwerfen.

[1]) R. Willstätter und F. Iglauer, diese Berichte 33, 1170 [1900].
[2]) R. Willstätter und A. Bode, diese Berichte 33, 411 [1900].

Tropinonnatrium [1]) nimmt bei der Einwirkung von trockner Kohlensäure auf die ätherische Suspension des Salzes ein Molekül Kohlensäure auf; vortheilhafter fanden wir es aber, ebenso wie J. W. Brühl [2]) bei der Gewinnung der Camphocarbonsäure, Natrium in Drahtform und Kohlensäure zugleich auf das Aminoketon einwirken zu lassen. Das abgeschiedene Salz, welches recht hygroskopisch ist, zeigte annähernd die Zusammensetzung von tropinoncarbonsaurem Natrium: es giebt mit Eisenchlorid eine tief violetrothe Färbung und reducirt in schwefelsaurer Lösung Permanganat augenblicklich.

Das rohe tropinoncarbonsaure Natrium wurde mit Natriumamalgam in kalt gehaltener, schwach salzsaurer Lösung reducirt; die Reactionsproducte liessen sich dann durch fractionirte Krystallisation der Chlorhydrate aus alkoholischer Lösung trennen in die Salze des Ecgonins und eines Isomeren, welches die Carboxylgruppe nicht an ein Kohlenstoffatom, sondern an den Sauerstoff des ψ-Tropins gebunden enthält.

Das Auftreten dieser Substanz, welche das Hauptproduct bildet, wird durch die Annahme verständlich, dass das Tropinonnatrium als Enolsalz reagirt, entsprechend folgender Formulirung:



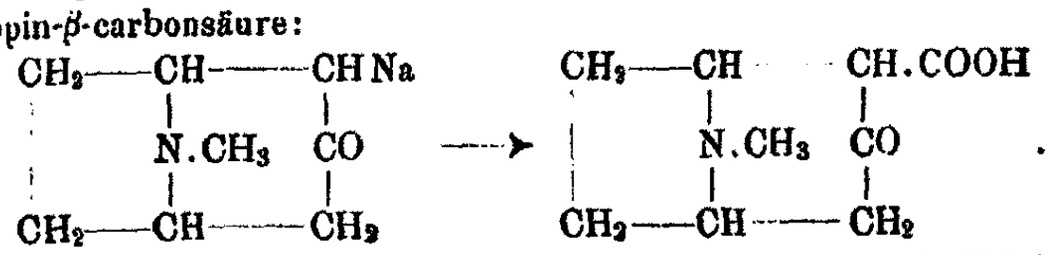
und die beträchtliche Beständigkeit der Verbindung erklärt sich wohl durch die betaïnartige Bindung von Carboxyl und Aminogruppe.

Diese *O*-Carbonsäure gleicht in ihrem Habitus und in vielen Eigenschaften dem Ecgonin; zum Unterschied von diesem und vom α-Ecgonin lässt sie sich aber nicht esterificiren; wir erhielten aus ihr beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung ebenso wie beim Kochen mit concentrirter wässriger Salzsäure reines ψ-Tropin.

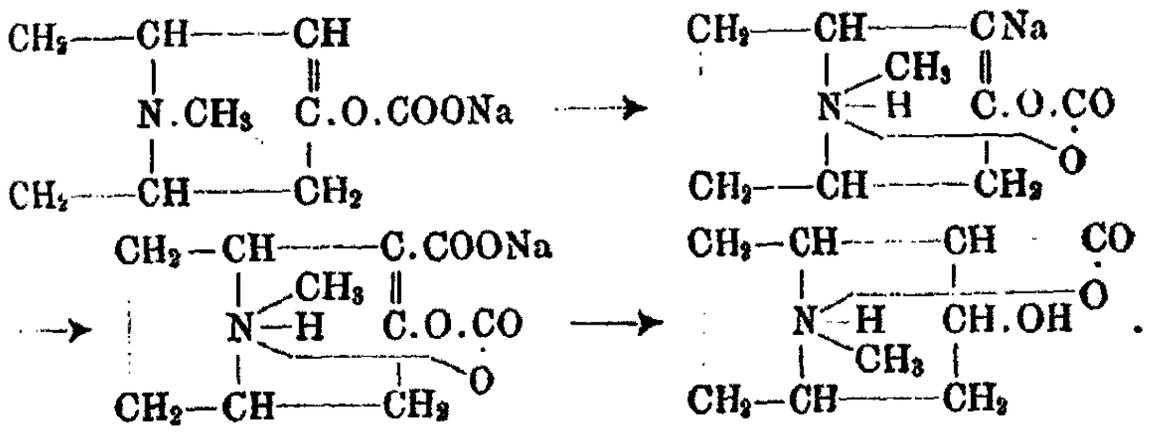
[1]) R. Willstätter und A. Bode, diese Berichte 33, 411 [1900].
[2]) Diese Berichte 24, 3373 [1891].

Als Nebenproduct bei der Reduction von tropinoncarbonsaurem Natrium tritt ein seiner Entstehung nach inactives Ecgonin auf, dessen Chlorhydrat in Alkohol leichter löslich ist als das der *O*-Carbonsäure.

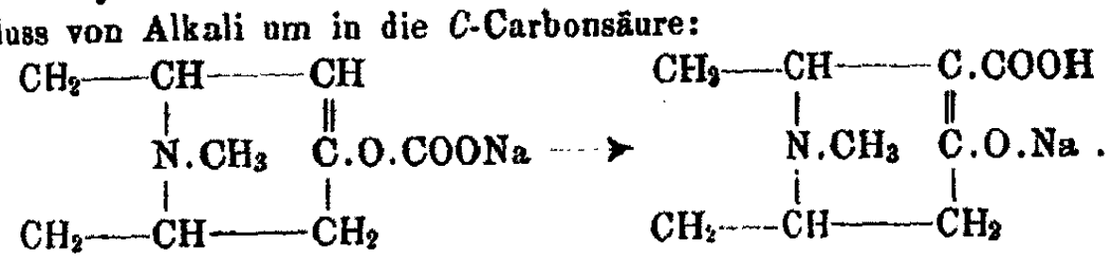
Um die Bildung dieses Ecgonins zu interpretiren, könnte man vermuthen, dass Tropinonnatrium in untergeordneter Menge als Ketonsalz reagirt und die β-Ketonsäure entstehen lässt, also weiterhin eine Tropin-β-carbonsäure:



Plausibler erscheint uns die Vorstellung, dass zunächst ein Molekül Kohlensäure an den Sauerstoff des Tropinons gebunden wird, und dass dann die Reaction viel träger weiterschreitet, indem ein Theil des tropinoncarbonsauren Natriums ein zweites Molekül Kohlensäure aufnimmt; bei der weiteren Verarbeitung müsste diese *O*,*C*-Dicarbonsäure leicht ein Molekül Kohlensäure abwerfen. Diese Annahme schliesst sich an eine von Brühl[1]) für die Bildung der Camphocarbonsäure gegebene Formulirung an; sie wird durch folgende Formeln veranschaulicht:



Endlich müssen wir noch eine andere Erklärung in Betracht ziehen, welche auf den so wichtigen jüngsten Untersuchungen Claisen's[2]) über die Umlagerung der *O*-Acylderivate des Acetessigesters fusst: vielleicht lagert sich ebenso wie phenolkohlensaures Natrium in salicylsaures Natrium die *O*-Carbonsäure partiell unter dem Einfluss von Alkali um in die *C*-Carbonsäure:



[1]) Diese Berichte 24, 3387 [1891].

[2]) L. Claisen und E. Haase, diese Berichte 33, 3778 [1900].

Zwischen diesen verschiedenen Möglichkeiten hoffen wir eine experimentelle Entscheidung treffen zu können.

Die Constitution des synthetischen Ecgonins ergiebt sich mit Sicherheit aus dem Verhalten seines Esterjodmethylats: dasselbe liefert beim Erwärmen mit Alkalien dieselbe Cycloheptatriëncarbonsäure vom Schmp. 55° wie die bekannten Ecgoninesterjodmethylate[1]), während α-Ecgoninesterjodmethylat[2]) durch Alkalien nicht gespalten wird.

Welchem von den natürlichen Ecgoninen, dem Links- oder Rechts-Ecgonin — das sind nämlich keine optischen Antipoden — das inactive als racemische Form entspricht, ist noch nicht mit aller Bestimmtheit festgestellt; doch scheint aus unseren Beobachtungen bereits hervorzugehen, dass das synthetische Präparat die racemische Modification des Rechtsecgonins ist. Von Bedeutung für die Entscheidung dieser Frage sind krystallographische Vergleichungen, welche Hr. Prof. Dr. Paul Groth in liebenswürdiger Weise uns zugesagt hat.

Um der eingehenden Beschreibung der dargestellten Verbindungen nicht vorzugreifen, wollen wir nur deren wichtigste Merkmale kurz anführen.

ψ-Tropin-*O*-carbonsäure, $C_9H_{15}O_3N$.

In Wasser leicht, in kaltem Aethylalkohol sehr schwer löslich, in Aether unlöslich; krystallisirt in glasglänzenden, sechsseitigen Tafeln des monoklinen Systems, welche drei Moleküle Wasser enthalten und nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 201—202° unter Zersetzung schmelzen. Reagirt neutral; in schwefelsaurer Lösung beständig gegen Kaliumpermanganat; besitzt das einfache Molekulargewicht zufolge einer Bestimmung der Schmelzpunktserniedrigung in wässriger Lösung.

1.9513 g Sbst.: 0.4418 g H_2O. — 0.2031 g Sbst. (wasserfrei): 0.4369 g CO_2, 0.1559 g H_2O. — 0.2256 g Sbst. (wasserfrei): 16.7 ccm N (23°, 723 mm).

$C_9H_{15}O_3N + 3H_2O$. Ber. H_2O 22.60. Gef. H_2O 22.64.

$C_9H_{15}O_3N$. Ber. C 58.32, H 8.18, N 7.58.
Gef. » 58.67, » 8.53, » 7.48.

Das Chlorhydrat, $C_9H_{15}O_3N.HCl$, ist in Wasser leicht, in Alkohol und kaltem Holzgeist schwer löslich und krystallisirt mit wechselndem Wassergehalt, aus Weingeist in prächtigen, monosymmetrischen Tafeln. Wasserfrei schmilzt es bei 239° unter Zersetzung.

Das Goldsalz ist in Alkohol und in siedendem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Nadeln vom Schmp. 174—176° (Zersetzung).

---

[1]) A. Einhorn und A. Friedländer, diese Berichte 26, 1482 (1893.)
[2]) R. Willstätter, diese Berichte 29, 2216 [1896].

r-Ecgonin, $C_9H_{15}O_3N$.

In Wasser sehr leicht, in Alkohol auch in der Hitze schwer löslich. Scheidet sich aus der Lösung in Weingeist in wasserfreien, luftbeständigen, rhombenförmigen Krystallen ab, die bei 251° unter Zersetzung schmelzen. Reagirt neutral, ist in schwefelsaurer Lösung beständig gegen Permanganat.

0.2034 g Sbst.: 0.4345 g CO_2, 0.1524 g H_2O. — 0.1380 g Sbst.: 12.6 ccm N (10°, 725.5 mm).

$C_9H_{15}O_3N$. Ber. C 58.32, H 8.18, N 7.58.
Gef. » 58.26, » 8.32, » 7.86.

Chlorhydrat. Feine, weiche Nadeln; enthält ½ Molekül Krystallwasser, das erst bei 120° abgegeben wird, und schmilzt unter Aufschäumen bei 149°. In Wasser äusserst leicht, in Alkohol in der Kälte ziemlich schwer, leichter in der Hitze löslich.

Aurat. Viel leichter löslich in Wasser als das Goldsalz der *O*-Carbonsäure. Spiessige Nadeln vom Schmp. 213° (Zersetzung).

Methylester. In Wasser sehr leicht, in Aether recht schwer löslich. Lässt sich aus Essigester umkrystallisiren und bildet Nadeln vom Schmp. 125°. Das Jodmethylat des Esters bildet in Wasser leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 182°.

r-Cocaïn. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich; krystallisirt aus Ligroïn in sechsseitigen Blättchen vom Schmp. 80°. Liefert Fällungen mit Pikrinsäure, Goldchlorid und Platinchlorid und giebt ebenso wie Rechtscocaïn und im Gegensatz zum Linkscocaïn ein schwerlösliches Nitrat. Das Chlorhydrat des *r*-Cocaïns scheidet sich aus alkoholischer Lösung in durchsichtigen, rautenförmigen und sechseckigen Täfelchen vom Schmp. 194° (Zersetzung) aus. Das synthetische Präparat wirkt auf die Zunge wie natürliches Cocaïn.

---

222. Julius Schmidt und Max Strobel: Ueber das 9-Amidophenanthren. (Studien in der Phenanthrenreihe. II. Mittheilung.)

(Eingegangen am 4. Mai 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. G. Roeder.)

Vor kurzem [1]) hat der eine von uns durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenanthren Mononitrobisdihydrophenanthrenoxyd erhalten, das sich durch Behandeln mit Natriummethylat in ein Mononitrophenanthren vom Schmp. 116—117° überführen liess. Für das Letztere wurde auf Grund seiner Bildungsweise angenommen, dass der Nitrogruppe die Stellung 9 zukomme.

[1]) Diese Berichte 33, 3251 [1900].

Wir haben dieses Nitrophenanthren einer eingehenden Untersuchung unterzogen und berichten zunächst über dessen Ueberführung in Amidophenanthren.

Sie gelingt leicht mit Zinnchlorür und Salzsäure. Das so entstehende Amidoderivat ist identisch mit demjenigen, welches Pschorr aus der β(9)-Phenanthrencarbonsäure durch Austausch der Carboxyl- gegen die Amido-Gruppe gewinnen konnte[1]).

Durch diese Identität ist mit Sicherheit erwiesen, dass sich die Amidogruppe in Stellung 9 befindet, und dass die frühere Annahme[2]) betreffs der Constitution des Bismononitrodihydrophenanthrenoxydes und des Mononitrophenanthrens vom Schmp. 116—117° richtig ist.

Die Bildung des 9-Amidophenanthrens aus dem Phenanthren lässt sich demnach durch folgende Formelreihe zum Ausdruck bringen:

Es sei besonders darauf hingewiesen, dass die Ausbeute an Amidophenanthren, bezogen auf das angewandte Phenanthren, keineswegs eine gute ist. Man findet diesbezügliche Zahlenangaben im experimentellen Theil der Abhandlung. Die einzelnen Reactionsphasen, wie sie obiges Schema andeutet, sind aber experimentell leicht durchführbar, sodass sich diese Methode trotzdem zur Gewinnung des 9-Amidophenanthrens eignet, wenn genügende Mengen reinen Phenanthrens zur Verfügung stehen.

Das 9-Amidophenanthren zeigt auch in reinstem Zustande keinen ganz scharfen Schmelzpunkt. Es sintert beim Erhitzen von 130° ab und schmilzt dann bei 135—136°.

Deshalb sei hervorgehoben, dass es sich am besten mit Hülfe des Monobenzoylderivates — weisse seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 199° — identificiren lässt.

---

[1]) Hr. Dr. Pschorr hat seine diesbezüglichen Versuche, über die er erst später zu berichten gedenkt, fast gleichzeitig mit den unsrigen und unabhängig von denselben ausgeführt.

[2]) Diese Berichte 33, 3252 [1900].

Von den Amidophenanthrenen, welche J. A. Schmidt[1]) flüchtig beschrieben hat, scheint keines mit dem 9-Amidophenanthren identisch zu sein.

Experimenteller Theil.

Darstellung des 9-Amidophenanthrens.

Die Gewinnung des Bismononitrodihydrophenanthrenoxydes und die Ueberführung desselben in 9-Nitrophenanthren geschieht in der Weise, wie sie der Eine von uns früher[2]) beschrieben hat. Man behandelt das Phenanthren am zweckmässigsten in Portionen von je 100 g in benzolischer Lösung mit Stickstoffdioxyd und erhält dabei, wie wir durch eine grosse Anzahl von Versuchen feststellten, je 8—12 g des Oxydes, wenn das Stickstoffdioxyd durch Erwärmen von Salpetersäure mit arseniger Säure dargestellt wird. Die Addition verläuft rascher und die Ausbeute wird etwas besser bei Verwendung von Stickstoffdioxyd, das durch Glühen von Bleinitrat gewonnen ist. Je 100 g Phenanthren liefern in diesem Falle ca. 15 g des Oxydes.

Die Ueberführung dieses Oxydes in das 9-Nitrophenanthren möchten wir, da die genaue Einhaltung der von uns ermittelten Bedingungen nothwendig ist, nachfolgend noch einmal beschreiben:

Je 30 g des Oxydes werden mit 50 ccm Methylalkohol sehr fein angerieben[3]) und dann in eine heisse Lösung von 30 g Natrium in 550 ccm Methylalkohol eingetragen. Nach 1—2 Minuten langem Kochen unter lebhaftem Umschütteln entsteht eine gelbrothe Lösung, welche von dem sehr geringen gelben Rückstand rasch abgegossen wird. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich 14—15 g 9-Nitrophenanthren ab, die aus etwa der 20-fachen Gewichtsmenge Aethylalkohol umkrystallisirt werden und dann rein sind. (Schmp. 116—117°.)

Eine eingehende Beschreibung des Mononitrophenanthrens und seiner Stellungsisomeren[4]) wird in einer besonderen Mittheilung erfolgen.

Die Reduction des 9-Nitrophenanthrens zu 9-Amidophenanthren geschieht zweckmässig nach dem Verfahren, welches vor Kurzem Meisenheimer[5]) bei der Reduction des Mesonitroanthracens angewandt hat.

---

[1]) Diese Berichte 12, 1153 [1879]. [2]) Diese Berichte 33, 3253 [1900].

[3]) Wenn man nicht fein genug verreibt, bleibt viel Oxyd unverändert.

[4]) Es ist uns gelungen, die fünf möglichen Mononitrophenanthrene zu isoliren.

[5]) Diese Berichte 33, 3547 [1900].

5 g Nitrophenanthren werden in 100 ccm kochendem Eisessig gelöst; zu der Lösung fügt man eine heisse Lösung von 50 g Zinnchlorür in 50 ccm concentrirter Salzsäure. Die Flüssigkeit wird eine halbe Stunde lang rückfliessend gekocht. Schon in der Siedehitze erfolgt die Ausscheidung des Zinndoppelsalzes; sie wird beim Erkalten der Flüssigkeit vollständig, sodass die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von rosettenförmig gruppirten Krystallwarzen gesteht.

Die Krystalle werden scharf abgesogen und sofort mit überschüssigem, verdünntem Ammoniak fein verrieben. Dem Gemenge von Zinnhydroxyd und Amidophenanthren wird das Letztere durch Digestion mit 100 ccm Alkohol entzogen. Dann filtrirt man vom Zinnhydroxyd ab und fällt die im durchfallenden Lichte gelb, im auffallenden Lichte schwach blau gefärbte, alkoholische Lösung durch allmählichen Zusatz des 3—4-fachen Volumens Wasser.

Man erhält so das Amidophenanthren als weissen flockigen Niederschlag[1]), der rasch abfiltrirt und auf Thon getrocknet wird.

Ausbeute 4—4.3 g.

Das Amidophenanthren, wie es bei dieser Darstellungsweise resultirt, schmilzt unter vorhergehendem Erweichen (von ca. 130° ab) bei 135—136° zu einer schwach rosa gefärbten Flüssigkeit und erwies sich, wie ein genauer Vergleich zeigte, identisch mit dem von Pschorr aus der 9-Phenanthrencarbonsäure erhaltenen Präparat. Der Schmelzpunkt der Verbindung wird durch Umkrystallisiren nicht schärfer.

In trocknem Zustand färbt sich das Amidophenanthren an der Luft allmählich, in feuchtem nach kurzer Zeit rosa. Es löst sich spielend in Aether, Benzol, Essigester, Aceton und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol. Aus der heissen, absolut-alkoholischen Lösung scheidet es sich beim Erkalten in glänzenden, schwach braungelben Prismen ab, die häufig an beiden Enden zugespitzt und concentrisch zu Drusen vereinigt sind. Dieselben schmelzen unter Erweichen von 130° ab bei 135—136°.

Zur Reinigung wird das Amidophenanthren am besten in heissem Alkohol gelöst und die mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzte, heisse Lösung zur Krystallisation bei Seite gestellt. Oder man löst das Amidophenanthren in Eisessig, verdünnt die Lösung mit Wasser und scheidet es durch Zusatz von Kalilauge wieder ab.

Da es unzersetzt sublimirbar ist, kann auch die Sublimation zur Reinigung dienen; sie ist indessen nicht gerade vortheilhaft.

---

[1]) Die alkoholische Lösung des Amidophenanthrens nimmt beim Stehen an der Luft allmählich eine rosa Farbe an, die Base wird daher nur bei raschem Arbeiten als rein weisser Niederschlag erhalten.

Beim Uebergiessen des Amidophenanthrens mit kalter, concentrirter Schwefelsäure erhält man eine grüne Flüssigkeit, die beim Erwärmen gelb, beim Verdünnen mit Wasser wieder farblos wird. Fügt man zu der grünen Lösung in concentrirter Schwefelsäure einen Tropfen Kaliumbichromatlösung, so wird sie braunroth.

Das zur Analyse verwandte Amidophenanthren war aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1844 g Sbst.: 0.5876 g CO_2, 0.0980 g H_2O. — 0.1627 g Sbst.: 9.8 ccm N (7.5°, 747 mm).

$C_{14}H_{11}N$. Ber. C 87.05, H 5.70, N 7.25.
Gef. » 86.91, » 5.91, » 7.17.

Salze und Derivate des 9-Amidophenanthrens.

Die Salze und Derivate des 9-Amidophenanthrens krystallisiren im Allgemeinen sehr gut.

Das *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{11}N.HCl$, wird am besten dargestellt, indem man die heisse alkoholische Lösung der Base mit wässriger, rauchender Salzsäure versetzt. Es scheidet sich dann in silberglänzenden, weissen Prismen ab, die sogleich analysenrein sind.

0.2292 g Sbst.: 0.1442 g AgCl.

$C_{14}H_{12}NCl$. Ber. Cl 15.48. Gef. Cl 15.56.

Das Salz ist in Wasser ausserordentlich schwer löslich und scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung in weissen, rosettenförmig vereinigten Nadeln ab. In Alkohol löst es sich bedeutend leichter als in Wasser.

Es schmilzt unter schwacher, vorhergehender Färbung bei ca. 275° unter lebhafter Gasentwickelung.

Das *Pikrat* $C_{14}H_{11}N.C_6H_3N_3O_7$

erhält man durch Vermischen kalt gesättigter, alkoholischer Lösungen von Amidophenanthren und Pikrinsäure. Das Flüssigkeitsgemisch bleibt zunächst klar, erst bei längerem (12-stündigem) Stehen scheidet sich aus demselben das Pikrat in prächtig grünen, zu Rosetten vereinigten Nadeln ab.

Beim Erhitzen färbt sich das grüne Pikrat zunächst von etwa 125° ab gelb, bei 180° beginnt deutliche Dunkelfärbung, bei 190° schmilzt es unter lebhafter Gasentwickelung zusammen.

0.2176 g Sbst.: 25.0 ccm N (12°, 733 mm).

$C_{20}H_{14}N_4O_7$. Ber. N 13.27. Gef. N 13.14.

Hervorzuheben wäre noch, dass sich das grüne Pikrat in den bekannten Lösungsmitteln mit gelber Farbe löst, und dass es, je nachdem es aus den Lösungen rasch oder langsam zur Ausscheidung kommt, in gelben oder grünen Krystallen erscheint. So z. B. wird

es beim Abkühlen der heissen alkoholischen oder der heissen wässrigen Lösung in hellgelben Flocken erhalten, die unter dem Mikroskop zu Büscheln und Ballen vereinigte Nadeln darstellen. Diese Verschiedenheit in der Farbe beider Modificationen ist nicht etwa auf einen Unterschied in der Zusammensetzung derselben zurückzuführen, vielmehr sind die gelben und grünen Krystalle gleich zusammengesetzt und beide frei von Krystallalkohol.

Monoacetyl-amidophenanthren, $C_{14}H_9.NH.CO.CH_3$.

Zur Darstellung desselben übergiesst man das Amidophenanthren mit etwa der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid und erwärmt auf dem Wasserbade, bis alles in Lösung gegangen ist. Die intensiv grüne Lösung wird nach dem Abkühlen allmählich mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, wodurch das Acetylderivat zur Abscheidung kommt.

Es wird aus Alkohol unter Kochen mit Thierkohle umkrystallisirt und dann in kleinen weissen Nadeln erhalten, die sich zu Flocken zusammenballen.

Die Verbindung schmilzt unter Sintern von 205° ab, bei 207—208° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit.

0.2260 g Sbst.: 11.6 ccm N (13°, 732 mm).

$C_{16}H_{13}ON$. Ber. N 5.96. Gef. N 5.84.

Monobenzoyl-amidophenanthren, $C_{14}H_9.NH.CO.C_6H_5$.

Die Verbindung kann leicht nach der Methode von Schotten-Baumann dargestellt werden, indem man die ätherische Lösung des Amidophenanthrens mit Benzoylchlorid und Natronlauge schüttelt. Das Benzoylderivat scheidet sich, da es in Aether schwer löslich ist, sofort ab und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse, seidenglänzende Nadeln.

Es schmilzt scharf bei 199° zu einer hellgelben Flüssigkeit.

0.1988 g Sbst.: 8.3 ccm N (13°, 735 mm).

$C_{21}H_{15}ON$. Ber. N 4.72. Gef. N 4.77.

Wegen der leichten Bildungsweise und des scharfen Schmelzpunktes eignet sich das Benzoylderivat sehr gut zur Identificirung des 9-Amidophenanthrens.

9-Phenanthrylurethan, $C_{14}H_9.NH.CO.OC_2H_5$.

Die Verbindung wurde durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf Amidophenanthren in verdünnter, absolut-ätherischer Lösung bereitet. Sie hinterbleibt beim Eindunsten der vom salzsauren Amidophenanthren getrennten, ätherischen Lösung als gelblich-

weisse Masse und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in glänzenden, weissen Nadeln erhalten, die bei 156—158° schmelzen.

0.2540 g Sbst.: 12.10 ccm N (11.5°, 737 mm).

$C_{17}H_{15}NO_2$. Ber. N 5.28. Gef. N 5.49.

Benzal-amidophenanthren, $C_{14}H_9.N:CH.C_6H_5$.

Die Lösung von Amidophenanthren in der 20-fachen Menge Alkohol wird mit der berechneten Menge Benzaldehyd mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Benzalderivat scheidet sich beim Abkühlen der Flüssigkeit zunächst als Oel ab, das bei längerem Stehen zu Krystallwarzen erstarrt. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet die Benzalverbindung gelbe Prismen, die bei 108—109° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen.

0.2032 g Sbst.: 8.8 ccm N (11°, 737 mm).

$C_{21}H_{15}N$. Ber. N 4.97. Gef. N 4.99.

Symm. 9-Phenanthryl-phenyl-harnstoff, $C_{14}H_9.NH.CO.NH.C_6H_5$,

wird erhalten, wenn man die Lösung des Amidophenanthrens in absolutem Aether mit Phenylcyanat vermischt. Nach wenigen Minuten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallmagma.

Der Harnstoff wurde, da er in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, zur Reinigung mit Alkohol ausgekocht. Beim Erhitzen sintert er von 260° ab und schmilzt bei 290° unter lebhafter Gasentwickelung.

0.2278 g Sbst.: 18.0 ccm N (12°, 726 mm).

$C_{21}H_{16}N_2O$. Ber. N 8.97. Gef. N 8.95.

Symm. 9-Phenanthryl-phenyl-thioharnstoff, $C_{14}H_9.NH.CS.NH.C_6H_5$.

Die Lösung von Amidophenanthren in absolutem Aether wird mit Phenylsenföl versetzt. Bei längerem Stehen (2—3 Tage) scheidet sich der Thioharnstoff allmählich in kugeligen Krystallwarzen am Boden des Gefässes ab. Er ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und krystallisirt aus Benzol in kleinen, weissen Kryställchen, die bei 194—195° zu einer schwach gelben Flüssigkeit schmelzen.

0.2769 g Sbst.: 21.9 ccm N (12°, 726 mm).

$C_{21}H_{16}N_2S$. Ber. N 8.54. Gef. N 8.70.

Die Untersuchung des 9-Amidophenanthrens wird fortgesetzt.

Stuttgart, Technische Hochschule.

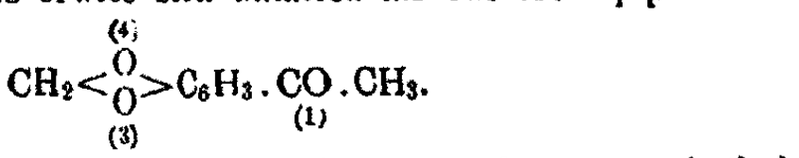
223. W. Feuerstein und M. Heimann: Synthese des Acetopiperons.

(Eingegangen am 2. Mai 1901.)

(Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

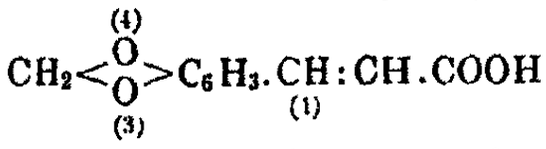
Bei der Kalischmelze des Paracotoïns erhielten Jobst und Hesse[1]) einen neutralen Körper von der Zusammensetzung $C_9H_8O_3$. Sie legten diesem Spaltungsproducte die Benennung »Paracumarhydrin« bei.

Längere Zeit darauf begegneten dieser Verbindung Ciamician und Silber[2]), und zwar, als sie einen anderen Bestandtheil der Cotorinde — das Protocotoin — der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterwarfen. Sie bestätigten die Angaben von Jobst und Hesse bis auf eine kleine Abweichung im Schmelzpunkte (nach Jobst und Hesse bei 85° oder bei einigen Präparaten bei 82—83°, nach Ciamician und Silber bei 87—88°) und vermochten auf Grund ihrer eigenen Untersuchung[3]), die — trotz der geringen Mengen ihnen zu Gebote stehenden Materials — mit einer diesen Forschern eigenen Exactheit ausgeführt worden war, die Natur des »Paracumarhydrins« völlig aufzuklären. Es erwies sich nämlich als das Acetopiperon:

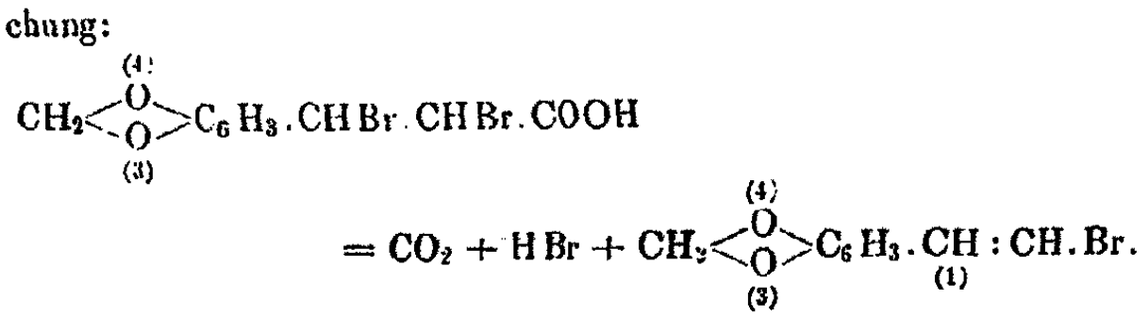


Wir stellten uns nun zur Aufgabe, das Acetopiperon synthetisch herzustellen. Dies ist uns auch gelungen und zwar auf folgendem Wege.

Die von Lorenz beschriebene[4]) Piperonylacrylsäure:



diente uns als Ausgangsmaterial. Sie wurde durch Bromaddition in das Dibromid verwandelt. Dieses Letztere, mit Sodalösung erwärmt, spaltet sich — analog dem Zimmtsäuredibromid — nach der Gleichung:



[1]) Ann. Chem. Pharm. 199, 35 [1879]. [2]) Diese Berichte 24, 2989 [1891].
[3]) l. c. und diese Berichte 25, 1127 [1892].
[4]) Diese Berichte 13, 757 [1880].

Das entstandene Methylendioxybromstyrol wurde in das Piperonylacetylen übergeführt; hierbei hielten wir uns an die Vorschrift, die von Nef[1]) für die Darstellung des Phenylacetylens angegeben worden ist, und lernten die Vorzüge dieser Methode kennen. Erhitzt man das Silbersalz des Piperonylacetylens, welches sich am besten zu seiner Isolirung von den gleichzeitig entstehenden Nebenproducten der Reaction eignet, mit Alkohol und wenig Salzsäure, so resultirt nicht das erwartete Piperonylacetylen, sondern eine um ein Wassermolekül reichere Verbindung. Die nähere Untersuchung zeigte, dass die Wasseraddition an der Stelle der dreifachen Bindung erfolgte, und zwar nach der Gleichung:

$$CH_2{<}\overset{O}{\underset{O}{>}}C_6H_3.C:CH + H_2O = CH_2{<}\overset{(4)\ O}{\underset{(3)\ O}{>}}C_6H_3.\underset{(1)}{CO}.CH_3.$$

Der erhaltene Körper erwies sich unzweideutig als das Acetopiperon.

Experimenteller Theil.

Die Piperonylacrylsäure wurde, wie erwähnt, nach Angaben von Lorenz (l. c.) dargestellt. Sie schmolz bei 238° (nach Lorenz bei 232°, nach Perkin[2]) bei 239°) und lieferte schön krystallisirende Ester, die im Gegensatz zu den Zimmtsäureestern, einen nur ganz schwachen Geruch besitzen.

Piperonylacrylsäuremethylester,

$$CH_2{<}\overset{O}{\underset{O}{>}}C_6H_3.\underset{(1)}{CH}:CH.CO.OCH_3,$$
(4) (3)

wurde durch 6-stündiges Versieden von 5 g Piperonylacrylsäure mit 50 g 4-procentiger methylalkoholischer Salzsäure dargestellt. Der Ester krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol in grossen Tafeln vom Schmp. 68—69°.

$C_{11}H_{10}O_4$. Ber. C 64.08, H 4.85.
Gef. » 64.07, » 4.86.

Piperonylacrylsäureäthylester,

analog dargestellt, bildet lange Nadeln vom Schmp. 67—68°, die in allen Lösungsmitteln, ausser Wasser, leicht löslich sind.

$C_{12}H_{12}O_4$. Ber. C 65.45, H 5.45.
Gef. » 65.68, » 5.84.

[1]) Ann. d. Chem. 308, 268 [1899]. [2]) Perkin, Soc. 59, 153.

Piperonylacrylsäuredibromid,

$$CH_2<\overset{(4)}{\underset{(3)}{O}}\!\!>C_6H_3.\underset{(1)}{CH}Br.CHBr.COOH.$$

1 Mol.-Gew. Piperonylacrylsäure wird in Chloroform suspendirt und mit einer Chloroformlösung von 2 Atom-Gew. Brom allmählich versetzt. Die Bromirung vollzieht sich ohne jegliche Bromwasserstoffentwickelung, und nachdem alles Brom eingetragen ist, geht die Säure vollkommen in Lösung. Man lässt das Chloroform bei Zimmertemperatur verdunsten und krystallisirt den abgepressten Rückstand aus siedendem Chloroform um. Die Substanz stellt dann harte Krystallkörner dar, die bei 143—144° unter heftiger Gasentwickelung schmelzen.

$C_{10}H_8O_4Br_2$. Ber. C 34.09, H 2.27, Br 25.40.
Gef. » 34.15, » 2.43, » 25.41.

Methylendioxybromstyrol, $CH_2<\overset{(4)}{\underset{(3)}{O}}\!\!>C_6H_3.\underset{(1)}{CH}:CHBr.$

Je 7 g Piperonylacrylsäuredibromid werden mit einer Lösung von 5 g calcimirter Soda in 20 ccm Wasser übergossen und auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler erwärmt. Unter starker Kohlendioxydentwickelung geht die Reaction vor sich. und der neue Körper scheidet sich ölig ab. Dieses Oel wird mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung einige Male mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels erstarrt die zurückbleibende Masse gewöhnlich sofort krystallinisch, nöthigenfalls wird sie durch Abkühlen zum Erstarren gebracht. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten verdünnter Methylalkohol. Die Substanz krystallisirt daraus in weissen Nädelchen, die bei 59° schmelzen, in Alkohol und Aether leicht löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig sind und einen anisartigen Geruch besitzen. Von concentrirter Schwefelsäure wird diese Verbindung mit violetrother Farbe aufgenommen.

$C_9H_7BrO_2$. Ber. C 47.58, H 3.09, Br 35.24.
Gef. » 47.84, » 3.20, » 34.94.

Piperonylacetylen, $CH_2<\overset{(4)}{\underset{(3)}{O}}\!\!>C_6H_3.\underset{(1)}{C}\cdot CH.$

1 Mol.-Gew. Methylendioxybromstyrol, 3 Mol.-Gew. Stangenkali, mit wenig Alkohol befeuchtet, werden im Oelbade bei 125—130° am Rückflusskühler erwärmt. Nach Verlauf von zehn Stunden wird die erkaltete Masse mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Oel mit

Aether aufgenommen. Der Aetherrückstand, in welchem das Piperonylacetylen enthalten ist, wird nun in Alkohol gelöst und mit ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt. Die gelbe voluminöse Fällung wird mit Alkohol, darauf mit Wasser ausgewaschen, auf Thon abgepresst und, wie unten folgt, weiter verarbeitet.

Eine Probe davon, in vacuo getrocknet, ergab den erwarteten Silbergehalt:

$C_9H_5O_2Ag$. Ber. Ag 39.84. Gef. Ag 39.53.

Acetopiperon (Acetobrenzcatechinmethylenäther),

$$CH_2<\overset{(4)}{\underset{(3)}{O}}>C_6H_3.\underset{(1)}{CO}.CH_3.$$

Das noch feuchte Piperonylacetylensilber wird mit wenig Alkohol übergossen, mit Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit liefert beim Eindampfen eine alsbald erstarrende Masse, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, weisse Blättchen vom Schmp. 87°—88° liefert. Dieselben sind schwer in Wasser, äusserst leicht in Alkohol löslich und besitzen einen angenehmen Geruch. Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung liefert die Substanz keine Fällung mehr. Den Analysen zufolge kommt dem Körper die Formel $C_9H_8O_3$ zu:

$C_9H_8O_3$. Ber. C 65.85, H 4.88.
Gef. » 65.86, 66.01, » 5.11, 5.26.

Somit liegt nicht das zu erwartende Piperonylacetylen, welches C 73.99, H 4.11 verlangen würde, vor. Durch die Darstellung eines Phenylhydrazons haben wir den Nachweis für das Vorhandensein einer Carbonylgruppe erbracht; die Fähigkeit, sich mit Aldehyden unter Einwirkung von Alkali zu condensiren, charakterisirt die Verbindung als ein Keton. Ihre physikalischen Eigenschaften, sowie diejenigen des Phenylhydrazons stehen mit den Eigenschaften des Acetopiperons und seines Phenylhydrazons in vollkommenem Einklange.

Phenylhydrazon des Acetopiperons,

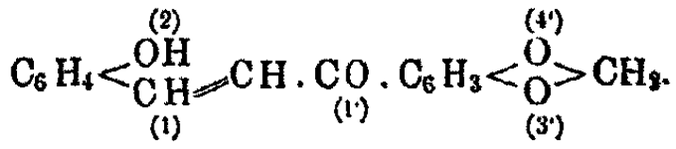
1 g Acetopiperon, 0.7 g Phenylhydrazin (frisch destillirt) und 10 ccm Alkohol wurden während 4 Stdn. in gelindem Sieden gehalten. Alsdann wurde die Lösung mit Wasser gefällt und das mit verdünnter Salzsäure und darauf mit Wasser gründlich ausgewaschene Product aus Alkohol umkrystallisirt. Zur Analyse, die wegen der leichten Zersetzlichkeit des Körpers baldmöglichst ausgeführt werden muss, wird das Präparat in vacuo bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Die so gewonnenen gelben Blättchen schmolzen bei 113° (nach Ciami-

cian und Silber bei 114°) und zeigten den erwarteten Stickstoffgehalt:

$C_{15}H_{19}N_3O_2$. Ber. N 11.02. Gef. N 11.17.

Wie erwähnt, lässt sich das Acetopiperon mit Aldehyden paaren. Wir wählten als Componente Salicylaldehyd und erhielten so das:

2-Oxybenzal-acetopiperon,



Zu seiner Darstellung wurde nach Angaben von Bablich und v. Kostanecki für die Darstellung des 2-Oxybenzalacetophenons[1]) gearbeitet. 1.5 g Acetopiperon, 1.3 g Salicylaldehyd, in 15 g Alkohol gelöst, wurden mit 1.2 g 50-procentiger Natronlauge versetzt. Nach 24-stündigem Stehen war der Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei des orangegefärbten Natriumsalzes der neuen Verbindung erstarrt. Mit Salzsäure versetzt, lieferte dasselbe eine gelbe Fällung, die, salzsäurefrei ausgewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Gelbe Nadeln vom Schmp. 162—163°, die von concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe aufgenommen werden.

$C_{16}H_{12}O_4$. Ber. C 71.64, H 4.48.
Gef. » 71.81, » 4.56.

Mülhausen i. E., Chemieschule.

224. V. Kohlschütter und H. Rossi: Ueber die Uranooxalsäure.

[Vorläufige Mitth. aus dem Laborat. d. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingeg. am 24. April 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. J. Meyer.)

Ueber Verbindungen des vierwerthigen Urans ist noch immer wenig bekannt. Man erhält Lösungen von Salzen dieser Oxydationsstufe, wenn Uranylsalze mit nascirendem Wasserstoff behandelt werden; sie wirken jedoch als starke Reductionsmittel und halten sich daher nur kurze Zeit. Auch die auf trocknem Wege hergestellten Tetrahalogenide sind äusserst schwer zu handhabende Körper. Seit einiger Zeit mit Arbeiten über die Reduction der Uransäure und das vierwerthige Uran beschäftigt, glaubten wir ein beständigeres Ausgangsmaterial für die Darstellung von Uranoverbindungen in den Niederschlägen gefunden zu haben, die wir erhielten, wenn reducirte Uranlösungen mit Oxalsäure versetzt wurden.

[1]) Diese Berichte 29, 233 [1896].

Die nähere Untersuchung dieser Körper hat aber zu merkwürdigen Ergebnissen geführt, über die wir hier kurz Mittheilung machen wollen, indem wir uns eine ausführlichere Darlegung an anderer Stelle vorbehalten.

Uranosalzlösungen werden zweckmässig auf folgende Weise hergestellt.

Uranylammoniumcarbonat, das in Wasser schwer löslich und leicht rein zu erhalten ist, wird in verdünnter Salzsäure gelöst; die Lösung wird mit Spiralen aus Kupfernetz gekocht, bis die gelbe Farbe in Dunkelgrün übergegangen ist und eine Probe mit Wasser einen reichlichen Niederschlag von Kupferchlorür giebt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein beträchtlicher Theil des Kupfers als Chlorür aus, der Rest wird durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Durch längeres Kochen und Eindampfen wird der Schwefelwasserstoff entfernt. Die dunkelgrüne, bei genügender Concentration stahlblau fluorescirende Lösung ist verhältnissmässig haltbar; sie enthält nur Urantetrachlorid neben Ammoniumsalz, dessen Gegenwart sie anscheinend ihre grössere Haltbarkeit zu danken hat.

Bei der Reduction grösserer Uranmengen bringt die Anwendung von Kupfer oder Zink Unannehmlichkeiten mit sich, da die Operationen zur Entfernung der fremden Metalle länger währen und das Uran sich hierbei wieder theilweise oxydirt. In diesen Fällen hat sich als geeignetes Reductionsmittel die hydroschweflige Säure erwiesen. Uranylsalze werden durch Lösungen von hydroschwefligsaurem Natrium fast augenblicklich vollkommen reducirt. Es fällt ein zuerst brauner, dann weiss-grüner Niederschlag aus, der, wenige Minuten erwärmt, sich in Salzsäure mit dunkelgrüner Farbe löst.

Wird die salzsaure Uranolösung warm mit gesättigter Oxalsäurelösung versetzt, so fällt sofort ein dichter grauer Niederschlag aus, der sich nach kurzer Zeit feinpulverig zu Boden setzt, bald aber in einen dunkelgrünen, deutlich krystallinischen Körper übergeht. Die Flüssigkeit ist farblos oder höchstens schwach gelb von wenig durch Oxydation entstandenem Uranylsalz.

Der grüne krystallinische Körper stellt unter dem Mikroskop gut erkennbare Würfel dar. Er ist vollkommen beständig und zeigt in keiner Weise die leichte Oxydirbarkeit der Uranosalze. In Wasser und verdünnten Säuren ist er ganz unlöslich; nur Salpetersäure löst beim Erwärmen durch Oxydation zu Uranylsalz. Mit concentrirter Salzsäure entsteht beim Erwärmen eine dunkelgrüne Lösung, aus der sich beim Erkalten wieder ein grauer krystallinischer Körper abscheidet, auch beim Verdünnen mit Wasser wird alles wieder ausgeschieden. Alkalien zersetzen unter Abscheidung von Uranohydroxyd.

Der Wassergehalt ist erst bei 200° im Luftbad vollständig ausgetrieben; es hinterbleibt dann ein blassvioletter Körper.

0.3314 g Sbst.: 0.1774 g U_3O_8. — 0.3800 g Sbst. 0.0822 g CaO.

$UO_2.2C_2O_3.6H_2O$. Ber. UO_2 51.82, C_2O_3 27.53, H_2O 20.65.
Gef. » 51.51, » 27.81, » 20.76.

Die Analyse zeigt, dass der Körper identisch ist mit dem schon früher von Seekamp[1]) bei der Reduction von Uranylsalz mit Alkohol im Sonnenlicht erhaltenen Oxalat, $U(CO_2)_4.6H_2O$.

Ganz auffallend ist die Unlöslichkeit des Salzes in verdünnter Salzsäure. Das Uran schliesst sich damit in seiner vierwerthigen Form auch analytisch den seltenen Erden, namentlich dem Thorium, an, mit dem es bereits früher von Hillebrand[2]) in Beziehung gebracht wurde durch die Isomorphie von Thorsulfat und Uranosulfat, sowie von Thordioxyd und Urandioxyd.

Wird das Salz mit einer Lösung von Alkali- oder Ammonium-Oxalat erwärmt, so entsteht eine dichroitische Lösung, die bei dicker Schicht und starker Concentration moosgrün, verdünnt und in dünner Schicht röthlich erscheint. Sie ist im Vergleich mit anderen Uranosalzlösungen merkwürdig beständig und kann tagelang an der Luft stehen, ohne sich zu verändern. Beim Eindampfen oder Eindunsten an der Luft erleidet sie jedoch bald Oxydation. Im Vacuum wurden zwar schöne rhombische Krystalle, die ebenfalls prachtvollen Dichroismus zeigten, erhalten, sie waren jedoch nicht ganz von einem beigemengten, feinen, gelben Krystallmehl zu trennen, sodass ihre Analyse keine befriedigenden Resultate gab. Der in der Lösung enthaltene Körper wird aber erhalten, wenn man mit Alkohol fällt. Da die Lösung dann natürlich keinen Ueberschuss an Alkalioxalat enthalten darf, wurde das Uranooxalat mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge von Alkalioxalat behandelt und die so entstandene, filtrirte Lösung zur Fällung verwendet.

Der Körper ist feinkrystallinisch und nur schwach gefärbt, giebt in Wasser aber leicht die intensiv dichroitische Lösung.

0.3353 g Sbst.: 0.1112 g U_3O_8, 0.1428 g K_2SO_4. — 0.2502 g Sbst.: 0.0682 CaO.

$UO_2.4C_2O_3.2K_2O + 5H_2O$. Ber. UO_2 32.38, C_2O_3 34.41, K_2O 22.46.
Gef. » 31.91, » 35.05, » 23.03.

Aus dem Verhalten der Lösung der Verbindung gegen Erdalkalichloride und Säuren geht hervor, dass ihr ein neuer beständiger Complex zu Grunde liegt, und dass sie als Alkalisalz einer Uranooxalsäure $U(OOC.COOR)_4$, zu formuliren ist.

Wird die Lösung des Körpers mit Chlorbaryum versetzt, so entsteht eine weisse, flockige Fällung, die beim Erwärmen rasch in einen blassvioletten, schön krystallinischen Körper übergeht. Die Farbe ist

---

[1]) Ann. d. Chem. 122, 115.

[2]) Chem. Centralblatt 1892 I, 554. Zeitschr. für anorgan. Chem. 3, 249.

für ein Uranosalz sehr überraschend. Er ist in 10-proc. Salzsäure unlöslich, durch stärkere Säure wird er allmählich zersetzt, indem sich zuletzt das grüne Oxalat bildet.

0.4774 g Sbst.: 0.1310 g U_3O_8, 0.2182 g $BaSO_4$. — 0.2729 g Sbst.: 0.0606 g CaO.

$UO_2.4\,C_2O_3.2\,BaO(9\,H_2O)$. Ber. UO_2 26.40, C_2O_3 28.01, BaO 29.84.
Gef. » 26.40, » 28.55, » 29.36.

Es ist also einfach durch doppelten Austausch ein Baryumsalz der Uranooxalsäure entstanden.

Wird das Baryumsalz mit Alkalisulfat erwärmt, so findet der umgekehrte Austausch statt: Baryumsulfat scheidet sich aus, während das Alkalisalz mit grünrother Farbe in Lösung geht.

Nicht so glatt verläuft die Umsetzung mit Strontium- und Calcium-Chlorid. Man erhält dabei in geradezu verwirrender Mannigfaltigkeit Körper, bei deren Trennung und Analyse wir auf unerwartete Schwierigkeiten gestossen sind, sodass ihre genauere Beschreibung für später verspart werden muss. Die Körper sind fast alle an ganz charakteristischen Krystallformen genau zu unterscheiden; sie sind theilweise vollkommen farblos und würden nie einen Urangehalt vermuthen lassen, der jedoch ausser allen Zweifel gesetzt ist. In allen ist noch Oxalsäure mit dem Metall in fester Bindung, und soweit aus den vorliegenden Analysen ersichtlich ist, hat man es mit sauren und gemischten, d. h. noch alkalihaltigen, Salzen der Uranooxalsäure zu thun.

Die freie Uranooxalsäure zu isoliren, ist uns bisher noch nicht gelungen, und es erscheint fraglich, ob sie überhaupt existenzfähig ist. Man erhält jedoch einen Körper, der seinem Oxalsäuregehalt nach zwischen dem normalen Alkalisalz und dem grünen Uranooxalat steht, wenn man die Lösung des Ersteren mit verdünnter Salzsäure fällt. Augenblicklich scheidet sich ein krystallines Pulver ab, das unter dem Mikroskop einheitlich in feinen Prismen erscheint. Rasch zum Trocknen gebracht, ist es ein grauweisses Pulver, das ebenfalls wochenlang der Luft und dem Licht ausgesetzt werden kann, ohne sich zu verändern, und durch sein Aussehen nicht den Urangehalt verräth. Ein geringer Alkali- oder Ammoniak-Gehalt, der zuerst als von Verunreinigungen herrührend betrachtet wurde, erwies sich als wesentlich. Die Analyse des Ammoniumsalzes ergab durchaus constante Werthe.

0.6440 g Sbst.: 0.3382 g U_3O_8. — 0.7328 g Sbst.: 0.1930 g CaO. — 0.3898 g Sbst.: 0.2026 g U_3O_8. — 0.2362 g Sbst.: 0.0615 g CaO. — 0.3560 g Sbst.: 0.0304 g Pt. — 0.4062 g Sbst.: 0.2100 g U_3O_8. — 0.3560 g Sbst.: 0.0712 g CaO. — 0.2062 g Sbst.: 0.0214 g Pt.

$2\,UO_2.5\,C_2O_3.H_2O.NH_3(8\,H_2O)$.

Ber. UO_2 50.14, C_2O_3 33.30, NH_3 1.62.
Gef. » 50.53, 50.01, 49.74, » 33.86, 33.48, 34.01, » 1.53, 1.87.

Man muss die Verbindung auffassen als das saure Salz einer Säure, die aus der ursprünglich in Freiheit gesetzten Uranooxalsäure, $U(OOC.COOH)_4$, durch Oxalsäureabspaltung und Zusammentritt zweier Reste geradeso entstanden ist, wie man sich denken kann, dass eine vierbasische Säure, z. B. die hypothetische Orthokohlensäure $C(OH)_4$, durch Wasserabspaltung über die Metasäure und eventl. Pyrosäure in das Anhydrid übergehen würde.

$$C(OH)_4 \longrightarrow CO(OH)_2 \longrightarrow CO(OH).O.CO(OH) \longrightarrow CO_2.$$

Die Oxalsäuremoleküle entsprechen in dieser Verbindung vollkommen den Wassermolekülen gewöhnlicher Säuren, der Rest $(CO_2.CO_2)$ demnach einem Sauerstoffatom. Das hier vorliegende Salz ist daher folgendermaassen zu formuliren:

$$\begin{matrix} R.OOC.COO.U(COO)_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad > (COO)_2. \\ HOOC.COO.U(COO)_2 \end{matrix}$$

Die Gegenwart des einen Alkaliatomes ermöglicht, wie es scheint, das Bestehen des Systems. Beim Versuch es zu entfernen, schon beim Digeriren mit Wasser, rascher beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, entstehen die grünen Würfel des Oxalates $U<^{(COO)_2}_{(COO)_2}$ das also gewissermaassen das Anhydrid der Uranooxalsäure darstellt.

Die Beständigkeit des Uranooxalsäurecomplexes geht namentlich auch aus dem Verhalten der beschriebenen Körper gegenüber starken Säuren hervor.

Durch Behandeln des grünen Uranooxalats mit starker oder alkoholischer Salzsäure wurden Lösungen erhalten, die vollkommen beständig gegen den Luftsauerstoff sind. Diese scheiden beim Eindunsten oder Stehen feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln ab, die mit Alkohol und Aether gewaschen werden können und neben Oxalsäure den Salzsäurerest enthalten. Ebenso schied sich eine Verbindung ab, die Phosphorsäure neben Oxalsäure enthielt, wenn die Lösungen des Alkaliuranooxalats mit Phosphorsäure versetzt wurden.

Näheres über diese Körper wird später berichtet werden.

Die Beständigkeit der Verbindungen wird in diesen Fällen offenbar durch die Gegenwart des Oxalsäurerestes bedingt; doch ist die Fähigkeit, mit dem vierwerthigen Uran zu beständigen Resten zusammenzutreten, nicht nur der Oxalsäure eigen. Sowohl schweflige Säure, als auch phosphorige und unterphosphorige Säure bilden Verbindungen, die merkwürdig beständig gegen den oxydirenden Ein-

fluss der Luft sind. Mit der Untersuchung dieser Körper sind wir noch beschäftigt. Auffallend ist, dass, soweit sich jetzt übersehen lässt, das vierwerthige Uran gerade mit Säuren, die selbst leicht oxydabel sind, beständige Verbindungen giebt; die Oxalsäure muss ja, ihrer nahen Beziehung zur Kohlensäure halber, auch dahin gerechnet werden.

Abgesehen von dem theoretischen Interesse, das die Uranooxalsäure bietet, ist in der Säureunlöslichkeit der Oxalsäurefällungen reducirter Uranlösungen eine für analytische und präparative Zwecke sehr werthvolle Eigenschaft des Urans gefunden worden.

Die gewöhnlichen analytischen Methoden, die bei einfachen Körpern ganz brauchbare Resultate liefern, versagen, sobald die Bedingungen etwas complicirter werden, schon bei der Gegenwart von alkalischen Erden und Phosphorsäure. Es gilt dies sowohl von der Titration mit Permanganat nach Bélohoubek (Journ. für prakt. Chem. 99, 231) wie der Fällung mit Schwefelammonium nach Zimmermann (Ann. d. Chem. 232, 209).

Die Fällbarkeit des vierwerthigen Urans mit Oxalsäure in salzsaurer Lösung hoffen wir, zu einer namentlich auch bei Gegenwart von Phosphorsäure brauchbaren, analytischen Methode ausgestalten zu können.

Dass dieselbe unter einfachen Verhältnissen quantitativ ist, geht aus folgenden Bestimmungen hervor.

Als Grundlage verwendeten wir das sogenannte Uramylammoniumcarbonat, $UO_2CO_3.2(NH_4)_2CO_3$, in welchem durch Verglühen zu U_3O_8 der Urangehalt festgestellt wurde. Eine gewogene Menge wurde in einer zur Lösung eben hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Je 10 ccm wurden

1. in bekannter Weise mit Schwefelammonium gefällt und als U_3O_8 gewogen.

2. in einem Kölbchen mit Bunsen-Ventil mit Zink und Schwefelsäure reducirt und nach Bélohoubek mit Permanganat titrirt.

3. in gleicher Weise a) mit Zink und Salzsäure b) mit Zink und Schwefelsäure reducirt und mit Oxalsäure gefällt. Die Fällung wurde mit der Säure erwärmt, bis ein körniger, krystallinischer Niederschlag von Uranooxalat sich zu Boden gesetzt hatte; er liess sich gut filtriren und wurde zu U_3O_8 verglüht.

Das benutzte Salz gab beim Glühen 45.48 pCt. Uran, gegen 45.69 der Theorie. Zwei Versuchsreihen sind unter I und II angeführt.

I. 100 ccm enthalten 2.3412 g $UO_2CO_3.2(NH_4)_2CO_3$.
10 ccm enthalten 0.10649 g Uran.

Angewendete Substanz: 0.23412 g.

	Gramme Uran	pCt.
Berechnet	0.1065	45.69
Durch Glühen gefunden	—	45.48
Mit Schwefelammonium gefällt	0.1061	45.30
Mit Permanganat titrirt	0.1066	45.53
Mit Oxalsäure gefällt a) in schwefelsaurer reducirter Lösung	0.1059	45.23
Mit Oxalsäure gefällt b) in salzsaurer reducirter Lösung	0.1064	45.45

II. 100 ccm enthalten 1.7773 g $UO_2CO_3.2(NH_4)_2CO_3$.
10 ccm enthalten 0.0812 g Uran.

	Gramme Uran	pCt.
Berechnet	0.0812	45.69
Durch Glühen gefunden	—	45.48
Mit Permanganat	0.0815	45.84
Mit Oxalsäure gefällt a) in reducirter schwefelsaurer Lösung	0.0807	45.40
Mit Oxalsäure gefällt b) in reducirter salzsaurer Lösung	0.0815	45.84

Wie ersichtlich, kommt die Methode der Fällung mit Oxalsäure der Bélohoubek'schen Permanganattitration an Genauigkeit gleich.

Auch die Trennung und Bestimmung von Uranosalz neben Uranylsalz, die bei vielen Mineralanalysen wünschenswerth ist, lässt sich durch Fällung als Uranooxalat ausführen.

In einer beliebigen Lösung von Uranyl- und Urano-Salz wurden gefunden:

1. durch Titration 0.1085 g vierwerthiges Uran.
2. durch Fällung 0.1086 g » »

Mit Hülfe des Uranooxalats haben wir auch wiederholt grössere Mengen von Urarückständen aufgearbeitet, und zwar unter Anwendung einer Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium als Reductionsmittel. Die letztere war nach dem von Bernthsen[1]) angegebenen Verfahren hergestellt. Unsere Rückstände enthielten nur wenig andere Metalle, aber neben den verschiedensten Säuren hauptsächlich Alkalien und Erdalkalien. Gerade die Trennung von diesen ist bei grösseren

[1]) Diese Berichte 33, 126 [1900].

Mengen sehr unangenehm, wenn man genöthigt ist, mit Schwefelammonium zu arbeiten. Die Rückstände wurden durch Eindampfen mit Salzsäure concentrirt, eventuell filtrirt und zur Entfernung von Metallen mit Schwefelwasserstoff behandelt. Zum Filtrat wird eine Lösung von Hydrosulfit gegeben, man erwärmt kurze Zeit und löst einen etwa entstandenen Niederschlag in starker Salzsäure. Die nunmehr dunkelgrüne Flüssigkeit wird warm mit gesättigter Oxalsäurelösung versetzt; ein weisser Niederschlag setzt sich pulverig zu Boden, während die überstehende Flüssigkeit fast farblos ist, und lässt sich gut absaugen. Er wird zur Reinigung nochmals in Ammoniumoxalat gelöst, mit Salzsäure gefällt und in das grüne Oxalat übergeführt; durch Glühen geht dieses in das grüne Oxyd über, das als Ausgangsmaterial für die Darstellung fast aller Uransalze dient.

---

225. Carl Bülow und Hans Grotowsky: Ueber das Phenylacetyl-acetophenon (Phenylacetyl-benzoylmethan, Phenacyl-benzyl-keton).

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 6. Mai 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Ein β-Diketon mit dem Acidylrest der Phenylessigsäure, das Phenylacetylaceton, $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_3$, stellten vor längerer Zeit E. Fischer und C. Bülow[1]), durch Verseifung des Phenylacetylacetessigesters, als ein bei 748 mm Druck zwischen 266° und 269° unzersetzt siedendes Oel dar. Die angewandte Methode hatte mutatis mutandis bereits zur Auffindung des Benzoyl-, des *o*-Nitrobenzoyl- und des *o*-Nitrocinnamyl-Acetons[2]) geführt.

Bald darauf gelang es Claisen[3]), auf einem weit einfacheren und allgemeiner anwendbaren Wege, mannigfache Repräsentanten dieser so reactionsfähigen Körperklasse herzustellen, indem er Säureester und Ketone mit Hülfe von Natriumäthylat condensirte.

Zur Ausführung einer neuen, von C. Bülow aufgefundenen und allgemein durchführbaren Condensationsreaction der β-Diketone, welche zu den verschiedenartigst substituirten 1,4-Benzopyranolen führt[4]), bedurften wir des dem vorstehend genannten Phenylacetylaceton aromatisch homologen Phenylacetyl-acetophenons, $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CO.C_6H_5$.

---

[1]) Diese Berichte 18, 2136 [1885].
[2]) Diese Berichte 16, 36 und 2239 [1883]. Ann. d. Chem. 221, 333.
[3]) Diese Berichte 20, 2178 [1887].
[4]) Bülow und Wagner, diese Berichte 34, 1189 [1901].

Diese bis jetzt noch nicht gewonnene Substanz haben wir nach dem Claisen'schen Verfahren aus Phenylessigsäureester, Acetophenon und Natriumalkoholat im Sinne der Gleichungen:

1. $C_6H_5.CH_2.CO.OC_2H_5 + NaO.C_2H_5 = C_6H_5.CH_2.C(O.C_2H_5)(O.C_2H_5)(ONa)$;

2. $C_6H_5.CH_2.C(O.C_2H_5)(O.C_2H_5)(ONa) + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}> CH.CO.C_6H_5$

$= 2C_2H_5.OH + C_6H_5.CH_2.C(ONa){:}CH.CO.C_6H_5$,

erzeugt, während sie nach der Fischer'schen Darstellungsweise aus Phenylacetylbenzoylessigester durch Verseifung hätte erhalten werden müssen.

Das neue 1.3-Diketon ist im Gegensatz zum Phenylacetylaceton eine feste, schön krystallinische Verbindung, mit der wir, um sie zu charakterisiren, eine Reihe typischer Versuche anstellten.

Wie alle diese Körper zeigt es in seinem Verhalten zu Hydroxylamin und den substituirten Hydrazinen die besondere Eigenthümlichkeit, dass die Bildung von Dioximen und Dihydrazonen nicht beobachtet werden konnte, während Monoxim und Monohydrazone ganz besonders leicht entstehen, zuweilen indessen so unbeständig sind, dass sie sofort in die ihnen entsprechenden Isoxazole und Pyrazole übergehen. Diese Reaction deutet darauf hin, dass nach dem Eintritt der Oxim- oder Hydrazon-Gruppe das labile Wasserstoffatom des Methylens unter Bindungsverschiebung an den benachbarten Sauerstoff der Ketogruppe geht. Den Zwischenproducten kommen also z. B. die Formeln zu:

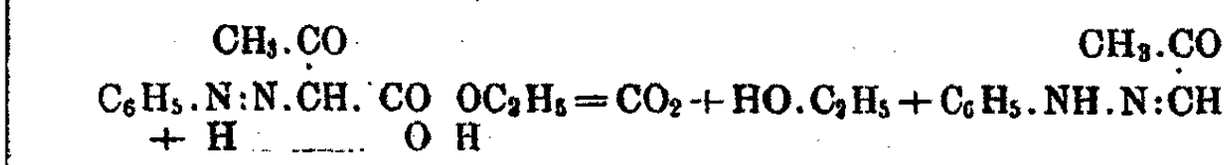
$C_6H_5.CH_2.C(OH) = CH.C(HO.N).C_6H_5$ (I) oder $C_6H_5.CH_2.C(N.OH).CH = C(HO).C_6H_5$ (Ia)

bezw.

$C_6H_5.CH_2.C(OH) = CH.C(HN.N.C_6H_5).C_6H_5$ (II) oder $C_6H_5.CH_2.C(N.NH.C_6H_5) = CH.C(HO).C_6H_5$ (IIa)

Aus I und Ia werden dann unter Wasseraustritt 3-Phenyl-5-benzyl- und 3-Benzyl-5-phenyl-Isoxazol und aus II und IIa 1.3-Diphenyl-5-benzyl- und 1.5-Diphenyl-3-benzyl-Pyrazol entstehen. Eine definitive Entscheidung darüber, welche von den je zwei möglichen stellungsisomeren Verbindungen I oder Ia, bezw. II oder IIa, von denen nur je eine gefasst werden konnte, thatsächlich gebildet sind, liess sich nicht erbringen.

Diazoverbindungen aller Art wirken leicht und glatt auf Phenylacetylacetophenon ein, unter Bildung von Azocombinationen. Ueberhaupt mag nochmals hervorgehoben werden, dass bei ihrer Combination mit geeigneten aliphatischen Substanzen nur in einigen verhältnissmässig seltenen Fällen, wie bei der Wechselwirkung zwischen Diazobenzolchlorid und Malonsäureester in primärer Reaction, unzweifelhafte Hydrazone, charakterisirt durch die Bülow'sche Reaction, entstehen, dass sie sich indessen ganz überwiegend dann bilden, wenn nach der Vereinigung der Diazoniumverbindung mit dem aliphatischen Componenten solche Molekularabspaltungen eintreten, dass die Stickstoffmolekel nunmehr mit einem endständigen Kohlenstoffatom vereinigt ist. Es geht z. B. [Anilin-azo]-acetessigsäureester, nach der Abspaltung der Carboxäthylgruppe, über in das Brenztraubensäurealdehydrazon.



Auch die Azocombinationen des Phenylacetylacetophenons liefern bei der Behandlung mit Hydroxylamin und substituirten Hydrazinen Azo-Isoxazole und -Pyrazole, an denen am Kohlenstoff 4 des heterocyclischen Ringes der Azorest hängt; theoretisch sind — ganz wie bei den obigen Betrachtungen — je zwei stellungsisomere Verbindungen möglich.

Ein besonderes Interesse glaubten wir der Isonitrosoverbindung des neuen Diketons entgegen bringen zu müssen, da sie als dasjenige Monoxim eines 1.2.3-Triketons anzusehen ist, in welchem das mittlere Sauerstoffatom (2) durch den Hydroxylaminrest ersetzt worden ist. Man durfte deshalb annehmen, dass man aus ihr, durch Abspaltung von Hydroxylamin, zum Benzyl-phenyl-triketon würde gelangen können, ebenso wie H. von Pechmann und de Neufville[1]) das symmetrisch gebaute Diphenyltriketon gewannen, als sie Isonitrosodibenzoylmethan mit salpetriger Säure behandelten, oder aber, als sie das aus dem entsprechenden Methanderivat hergestellte Dibenzoylmonobromcarbinolacetat im Vacuum destillirten. Beide Methoden führten hier zu keinem befriedigenden Endresultat. Wenn man nun aber bedenkt, dass es den genannten Forschern auch nicht gelungen ist, aus Benzoylaceton und Acetylaceton zu dem Phenylmethyl- und dem Dimethyl-1.2.3-Triketon zu kommen, so darf man wohl folgern, dass sich derartige Verbindungen unmittelbar nach ihrer Entstehung äusserst leicht weiter spalten, wenn der einen, oder aber den beiden der äusseren

[1]) v. Pechmann und de Neufville, diese Berichte 23, 3376 [1890].

Ketogruppen 1 und 3 ein aliphatischer Rest, oder deren zwei, unmittelbar benachbart sind. Die Existenz des Dibenzoyl-1.2.3-triketons beweist aber, dass ihre Beständigkeit wächst, wenn der Complex: .CO.CO.CO. symmetrisch mit Phenylresten flankirt ist.

Erhitzt man eine Lösung von Isonitroso-phenylacetyl-benzoylmethan mit Natronlauge und säuert nach einiger Zeit an, oder kocht man die Verbindung mit Säuren, oder selbst nur längere Zeit mit reinem Alkohol, so nimmt die Flüssigkeit einen starken Geruch nach Blausäure an, während sich gleichzeitig, neben geringen Mengen von Phenylessigsäure, noch Benzoësäure unzweifelhaft nachweisen und isoliren lässt.

Der Körper zerfällt demnach im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5.CH_2.CO.\underset{\cdot\cdot}{C}.CO.C_6H_5 + H_2O$$
$$\underset{\cdot\cdot}{N}.OH$$
$$= CNH + C_6H_5.CO\,OH + C_6H_5.CH_2.COOH.$$

Eine derartige Blausäureabspaltung ist auch schon von Claisen und Manasse[1]) bei der Zerlegung des Isonitrosoacetophenons mittels Alkalien beobachtet worden, während gleichzeitig die Cyanide der Benzoylameisensäure und der Benzoësäure aufgefunden werden konnten.

Weiterhin war die Frage zu entscheiden, wie sich unsere Isonitrosoverbindung gegen Hydrazin bezw. Hydroxylamin verhält. Es konnten sich dabei entweder je zwei Molekeln der letztgenannten Basen mit einer Molekel Isonitrosophenylacetylbenzoylmethan vereinigen, oder aber 2. — ganz abgesehen von der möglichen Stellungsisomerie —, trotz der zwei vorhandenen Ketogruppen, nur äquimolekulare Mengen beider Körper mit einander reagiren, aus denen dann endlich noch 3. durch Atomverschiebung und Wasserabspaltung sich Osotriazole [Pyrro-(aa)-diazole] oder Pyrazole [Pyrro-(a)-monazole]:

$$C_6H_5.CH_2.\underset{\cdot\cdot}{C}{:}N \qquad\qquad C_6H_5.CH_2.\underset{\cdot\cdot}{C}{:}N$$
$$\underset{\cdot\cdot}{C}{:}N\!>\!N.C_6H_5 \quad \text{oder} \quad ON.\underset{\cdot\cdot}{C}\;|$$
$$C_6H_5.\underset{\cdot\cdot}{C}O \qquad\qquad C_6H_5.\underset{\cdot\cdot}{C}.N.C_6H_5$$

bezw. Furazane [Furo-(aa)-diazole] oder Isoxazole [Furo-(a)-monazole]:

$$C_6H_5.CH_2.\underset{\cdot\cdot}{C}{:}N \qquad\qquad C_6H_5.CH_2.\underset{\cdot\cdot}{C}{:}N$$
$$\underset{\cdot\cdot}{C}{:}N\!>\!O \quad \text{oder} \quad ON.\underset{\cdot\cdot}{C}\;|$$
$$C_6H_5.\underset{\cdot\cdot}{C}O \qquad\qquad C_6H_5.\underset{\cdot\cdot}{C}.O$$

hätten bilden können.

[1]) Claisen und Manasse, diese Berichte 20, 2195 [1887].

Die Untersuchung hat ergeben, dass die Fälle 1 und 3 nicht eintreten, sondern dass, selbst unter den verschiedensten Bedingungen, glatt Hydrazoxime bezw. Dioxime als Endresultate erhalten werden.

Experimenteller Theil.

Phenylacetyl-acetophenon, $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CO.C_6H_5$.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt am besten nach der für die Gewinnung von Keto-Ketonen in Patent No. 40747 4. Zusatz[1]) angegebenen Methode.

Zu einer gut gekühlten Mischung von 250 g trocknem Phenylessigsäureester, 120 g Acetophenon und 500 ccm Aether giebt man 23 g Natrium in Drathform und lässt das Ganze anfangs unter Eiskühlung, dann bei Zimmertemperatur, einige Zeit stehen. Schliesslich erhitzt man noch so lange am Rückflusskühler, bis alles Natrium gelöst ist, kühlt ab, fügt etwas Essigsäure hinzu, schüttelt mit einer concentrirten Kupferacetatlösung gut durch und lässt einige Zeit stehen. Das in feinen Nädelchen abgeschiedene grünliche Kupferdiketon wird abgesaugt, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, mit Aether das Diketon aufgenommen und dann das Lösungsmittel zum grössten Theil abdestillirt. Lässt man die letzten Reste des Aethers durch Stehenlassen an der Luft verdunsten, so hinterbleibt das Phenylacetylacetophenon in schönen Krystallen, die aus Aether oder verdünntem Alkohol in farblosen Prismen erhalten werden können. Ausbeute 50 pCt. des angewandten Acetophenons.

Merkwürdiger Weise schmilzt das Diketon nicht scharf, sondern zwischen 54—56°; es ist sehr leicht löslich in Aether, leicht löslich in fast allen gebräuchlichen, organischen Solventien, unlöslich in Wasser. Seine alkoholische Lösung giebt, mit Eisenchlorid versetzt, eine intensiv rothe Färbung.

0.0772 g Sbst.: 0.2280 g CO_2, 0.0426 g H_2O. — 0.1240 g Sbst.: 0.3655 g CO_2, 0.680 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_2$. Ber. C 80.67, H 5.88.
Gef. » 80.55, 80.39, » 6.13, 6.09.

Kupferdiketon:

$$C_6H_5.CH_2.CO.CH.Cu.CH.CO.CH_2.C_6H_5$$
$$C_6H_5.CO \qquad CO.C_6H_5$$

Das wie oben erhaltene Kupfersalz des Phenylacetylacetophenons bildet in reiner Form schwach glänzende, grau-grünliche Nadeln, die unter Zersetzung bei 117° schmelzen.

[1]) Diese Berichte 23, Ref. 40, [1890].

Es wird am besten aus Chloroform oder Benzol, in denen es leicht löslich ist, umkrystallisirt. Von Alkohol und Aether wird es in geringen Mengen aufgenommen, während es in Ligroïn und Wasser so gut wie unlöslich ist.

$C_{32}H_{26}O_4Cu$. Ber. Cu 11.90. Gef. Cu 11.58.

3(5)-Phenyl-5(3)-benzyl-isoxazol.

Die Condensation des Phenylacetylacetophenons mit Hydroxylamin wurde nach der von Ceresole[1]) angegebenen Methode ausgeführt, indem wir 5 g Diketon mit 2 g (etwas mehr als der berechneten Menge) salzsaurem Hydroxylamin drei Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzten. Da nach dieser Zeit eine mit etwas Eisenchlorid versetzte Probe keine rothe Färbung mehr erzeugte, ein Zeichen, dass unverändertes Diketon nicht mehr vorhanden war, liess man erkalten, wobei sich das 3(5)-Phenyl-5(3)-benzyl-isoxazol zum grössten Theil in farblosen Prismen ausschied. Der Rest des Condensationsproductes konnte aus der alkoholischen Mutterlauge durch vorsichtigen Zusatz von Wasser krystallinisch ausgefällt werden. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Für die Analyse krystallisirt man das Isoxazol am besten aus Spiritus um.

Es schmilzt scharf bei 92°, ist in den gebräuchlichen organischen Solventien mehr oder weniger gut löslich, unlöslich aber in Wasser.

0.1640 g Sbst.: 0.4908 g CO_2, 0.0867 g H_2O. — 0.1693 g Sbst.: 0.5077 g CO_2, 0.0890 g H_2O. — 0.1445 g Sbst.: 8.2 ccm N (30°, 736 mm).

$C_{16}H_{13}ON$. Ber. C 81.70, H 5.53, N 5.96.
Gef. » 81.62, 81.79, » 5.87, 5.84, » 5.96.

1.3(5)-Diphenyl-5(3)-benzyl-pyrazol.

Die Bildung des Pyrazolderivates erfolgt analog derjenigen des Isoxazols durch Kochen einer alkoholischen Lösung von 5 g Phenylacetylacetophenon mit etwas mehr als der berechneten Menge, d. i. 3.4 g Phenylhydrazin. Zum Ausfällen und zur gleichzeitigen Entfernung der überschüssigen Base wurde mit verdünnter Essigsäure versetzt und das abgeschiedene Condensationsproduct aus Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 75 pCt. der Theorie.

Das 1.3(5)-Diphenyl-5(3)-benzyl-pyrazol hat den Schmp. 76°; es bildet in reinem Zustande lange, farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln, wird von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln meist leicht aufgenommen, ist aber unlöslich in Wasser.

0.1752 g Sbst.: 0.5448 g CO_2, 0.0968 g H_2O. — 0.1655 g Sbst.: 0.5159 g CO_2, 0.0895 g H_2O — 0.1772 g Sbst.: 14.8 ccm N (25°, 737 mm).

$C_{16}H_{18}N_2$. Ber. C 85.16, H 5.81, N 9.03.
Gef. » 84.81, 85.02, » 6.14, 6.01, » 9.03.

[1]) Diese Berichte 17, 812 [1884].

5(3)-Phenyl-3(5)-benzyl-pyrazol.

Die Condensation von Phenylacetylacetophenon mit Semicarbazid führt nicht, wie man annehmen sollte, zu einem Phenyl-benzyl-pyrazolcarbonsäureamid, sondern unter Abspaltung von Carbaminsäure gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CO.C_6H_5 + H_2N.CO.NH.NH_2 = CO_2 + H_2O + NH_3 + C_{16}H_{14}N_2$$

zu einem Pyrazol.

5 g Diketon, gelöst in Alkohol, werden mit einer ganz concentrirten Lösung von 2.3 g salzsaurem Semicarbazid versetzt, dann überschüssiges Natriumacetat hinzugefügt, das Ganze schwach auf dem Wasserbade erwärmt und nach einiger Zeit das Condensationsproduct durch Verdünnen ausgeschieden. Es scheidet sich in den meisten Fällen zunächst als Oel ab, das indessen bald krystallinisch erstarrt.

5(3)-Phenyl-3(5)-benzylpyrazol, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet farblose Nadeln vom Schmp. 90.5—91°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und anderen Solventien, unlöslich in Wasser.

0.1208 g Sbst.: 0.3630 g CO_2, 0.0677 g H_2O. — 0.1001 g Sbst.: 10.9 ccm N (17°, 733 mm).

$C_{16}H_{14}N_2$. Ber. C 82.05, H 5.98, N 11.97.
Gef. » 81.95, » 6.23, » 12.01.

[Anilin-azo]-phenylacetyl-acetophenon,

$$[C_6H_5.N{:}N].CH(CO.CH_2.C_6H_5)(CO.C_6H_5)$$

2 g Anilin werden unter Vermeidung eines wesentlichen Ueberschusses von salpetriger Säure nach bekannter Methode in eine möglichst concentrirte, wässrige Diazoniumchloridlösung übergeführt, die man dann zu einer Solution von 5 g Diketon in 120 ccm Alkohol hinzulaufen lässt. Lässt man langsam eine concentrirte Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Natriumacetat zutropfen, so bildet sich ein dicker, gelber Niederschlag, der sich zum Theil in öliger Form am Boden absetzt. Er wird durch eben genügend Alkohol wieder in Lösung gebracht und scheidet sich dann bald abermals, jetzt indessen vollkommen krystallinisch, wieder aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man das [Anilin-azo]-phenylacetyl-acetophenon als gelbe, glänzende Nadeln, die bei 119—120° schmelzen. Die Ausbeute an rohem Condensationsproduct ist fast quantitativ, es ist in den gebräuchlichen Solventien mehr oder weniger gut löslich und wird von reiner concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe

aufgenommen, die sich durch Zusatz von oxydirenden Mitteln nicht ändert. Reductionsmittel entfärben die sauren, neutralen und alkalischen gelben Lösungen des Azokörpers, je nach ihrer Natur, schnell oder langsam.

0.1051 g Sbst.: 0.2965 g CO_2, 0.0553 g H_2O. — 0.1616 g Sbst.: 0.4570 g CO_2, 0.0800 g H_2O. — 0.1387 g Sbst.: 10.4 ccm N (28°, 738 mm).

$C_{22}H_{18}O_2N_2$. Ber. C 77.19, H 5.26, N 8.19.
Gef. » 76.95, 77.13, » 5.85, 5.50, » 7.93.

1.3(5)-Diphenyl-5(3)-benzyl-4-[anilin-azo]-pyrazol.

2 g [Anilin-azo]-phenylacetylacetophenon wurden in Alkohol gelöst und mit 5 g, d. h. mit einem sehr grossen Ueberschuss von Phenylhydrazin zwei Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Dabei färbt sich die Lösung orangeroth, und wenn man dann mit genügend verdünnter Essigsäure versetzt, so krystallisirt beim langsamen Erkalten ein gleich gefärbter Körper aus, der, aus Alkohol oder Eisessig umgelöst, in orangerothen, glänzenden Nadeln erhalten werden kann. Er schmilzt bei 150°, ist unlöslich in Wasser, löslich in den meisten gebräuchlichen, organischen Solventien und lässt sich fast unzersetzt destilliren.

Seine Bildung veranschaulicht die Gleichung:

$$C_{22}H_{18}O_2N_2 + H_3N_2.C_6H_5 = 2H_2O + C_{28}H_{22}N_4,$$

woraus hervorgeht, dass trotz der gegebenen Möglichkeit, nicht zwei Molekeln Phenylhydrazin in Reaction getreten sind, sondern nur eine unter gleichzeitiger Bildung des Pyrazolringes. Diese Erscheinung dürfte ihren Grund darin haben, dass das [Anilin-azo]-phenylacetylacetophenon nicht die Diketo- sondern die Keto-Enol-Form besitzt. Von concentrirter Schwefelsäure wird das 1.5(3)-Diphenyl-3(5)-benzyl-4-[anilin-azo]-pyrazol mit rein gelber Farbe aufgenommen; Zusatz von Kaliumbichromat oder Eisenchlorid ändert die Nüance nicht wesentlich. Es stimmt also in allen erwähnten Eigenschaften mit dem analog zusammengesetzten »Benzolazotriphenylpyrazol« überein, welches Beyer und Claisen[1]) aus Benzolazodibenzoylmethan und Phenylhydrazin, und H. v. Pechmann und de Neufville (l. c.) aus Diphenyltriketon und derselben Base gewonnen haben.

0.1325 g Sbst.: 16 ccm N (16°, 731 mm). — 0.1182 g Sbst.: 0.3505 g CO_2, 0.0572 g H_2O.

$C_{28}H_{22}N_4$. Ber. C 81.16, H 5.31, N 13.52.
Gef. » 80.87, » 5.38, » 13.53.

[1]) Diese Berichte 21, 1697 [1888].

Isonitroso-phenylacetylacetophenon

entsteht gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5.CH_2.CO \qquad\qquad C_6H_5.CH_2.CO$$
$$CH_2 + C_5H_{11}O.NO = C_5H_{11}.OH + C:N.OH,$$
$$C_6H_5.CO \qquad\qquad C_6H_5.CO,$$

wenn man 5 g Diketon in 10 ccm Chloroform löst und unter Kühlung zunächst 3—4 g Amylnitrit, dann 1 ccm alkoholische Salzsäure hinzufügt. Versetzt man nach etwa einer halben Stunde die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Ligroïn, so erhält man einen reichlichen Niederschlag des Isonitrosodiketons. Aus Alkohol umkrystallisirt, scheidet sich der Körper in farblosen Nadeln aus, die bei 131° unter Zersetzung schmelzen.

Isonitrosophenylacetylacetophenon wird von Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig leicht, von Ligroïn schwierig und von Wasser nicht aufgenommen. Natronlauge und Schwefelsäure lösen es mit gelber Farbe.

0.2245 g Sbst.: 0.5915 g CO_2, 0.1060 g H_2O. — 0.1635 g Sbst.: 8 ccm N (20°, 722 mm).

$C_{16}H_{13}O_3N$. Ber. C 71.91, H 4.87, N 5.29.
Gef. » 71.86, » 5.24, » 5.31.

Durch Kochen mit Natronlauge oder Säuren, wobei die gelbe Farbe der Lösung allmählich verschwindet, ja selbst beim andauernden Sieden mit Alkohol, tritt Zersetzung im oben angedeuteten Sinne ein, d. h. es entstehen Blausäure, Phenylessigsäure und Benzoësäure.

Isonitroso-phenylacetylacetophenon-monosemicarbazon.

2.5 g Isonitrosodiketon, gelöst in Alkohol, wurden mit einer Lösung von 1 g salzsaurem Semicarbazid und der zur Umsetzung nöthigen Menge Natriumacetats zwei Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit intensiv grün. Verdünnt man vorsichtig mit Wasser, so scheiden sich alsbald gefärbte Krystalle aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol farblos erhalten werden können.

Das Semicarbazon ist unlöslich in Wasser, Ligroïn, Benzol und Chloroform, wenig löslich in Aether, besser noch in Eisessig und heissem Alkohol. Von concentrirter Schwefelsäure und verdünnter Natronlauge wird es mit gelber Farbe aufgenommen; sein Zersetzungspunkt liegt bei ca. 220°.

0.1350 g Sbst.: 0.3110 g CO_2, 0.0685 g H_2O. — 0.0760 g Sbst.: 11.6 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{17}H_{16}O_3N_4$. Ber. C 62.96, H 4.94, N 17.28.
Gef. » 62.83, » 5.28, » 17.09.

Isonitroso-phenylacetylacetophenon-monoxim.

4 g des Isonitrosodiketons wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, 1.5 g salzsaures Hydroxylamin, versetzt mit der zum Abstumpfen der Salzsäure nöthigen Menge Natriumacetat, in concentrirter Lösung hinzugethan und das Gemisch 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich die neue Substanz zunächst meistens als Oel aus, das indessen nach längerem Stehen krystallinisch wird. Löst man den Krystallkuchen in verdünntem, siedendem Alkohol, versetzt mit etwas Thierkohle (Kahlbaum), kocht noch 10 Minuten, filtrirt und lässt langsam erkalten, so erhält man das Isonitrosophenylacetylacetophenon-monoxim in farblosen Prismen, die unter lebhafter Zersetzung bei 167° schmelzen.

Es ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in den anderen, gebräuchlichen, organischen Solventien und in verdünnter Natronlauge. Dem Tageslicht ausgesetzt, färbt sich die Verbindung nach einiger Zeit schwach violet.

0.1017 g Sbst.: 0.2535 g CO_2, 0.0475 g H_2O. — 0.0885 g Sbst: 8 ccm N (17°, 742 mm). — 0.0865 g Sbst.: 7.7 ccm N (17°, 730 mm).

$C_{16}H_{14}O_3N_2$. Ber. C 68.09, H 4.96, N 9.93.
Gef. » 67.98, » 5.19, » 10.24, 9.90.

---

226. C. Harries: Ueber den Succindialdehyd.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 15. Mai 1901.)

Auf der Naturforscherversammlung zu Aachen[1]) habe ich mitgetheilt, wie man von dem Succindialdoxim, welches nach den grundlegenden Untersuchungen von Ciamician und Dennstedt[2]) aus Hydroxylamin und Pyrrol entsteht, zum Succintetramethylacetal gelangen kann. Dasselbe wird gewonnen durch Einwirkung von methylalkoholischer Salzsäure auf das Dialdoxim unter Austritt von Hydroxylamin. Hauptproducte dieser Reaction sind aber Nitrilderivate, welche sich vornehmlich aus der einen Aldoximgruppe durch Wasserabspaltung bilden:

$$\begin{array}{lll} CH_2.CH{:}N.OH & \rightarrow CH_2.CN & \rightarrow CH_2.C\begin{array}{l}O.CH_3\\ \diagdown NH\end{array} \\ CH_2.CH{:}N.OH & CH_2.CH(O.CH_3)_2 & CH_2.CH(O.CH_3)_2 \end{array}$$

Dieselben geben beim Stehen mit Methylalkohol und Salzsäure in Imidoäther über. Obwohl die Isolirung des Succintetramethylacetals nach dieser Methode langwierig war, lehrte sie mich doch die

[1]) Ref. Chem.-Ztg. 1900, 857. [2]) Diese Berichte 17, 533 [1884].

Eigenschaften dieses Körpers wie des freien Succindialdehyds kennen. Hierdurch wurde es mir ermöglicht, eine einfache Darstellungsweise des Succindialdehyds selbst direct aus dem Dialdoxim aufzufinden. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine wässrige Suspension von Succindialdoxim entsteht unter Stickstoffoxydulentwickelung eine Lösung des freien Dialdehyds, aus welcher der Letztere gewonnen werden kann:

$$\begin{array}{l} CH_2.CH{:}N.OH + HNO_2 \\ CH_2.CH{:}N.OH + HNO_2 \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} CH_2.CHO + N_2O + H_2O \\ CH_2.CHO + N_2O + H_2O \end{array}$$

Schon Claisen[1]) hat eine ähnliche Methode bei der Darstellung des Campherchinons aus Isonitrosocampher benutzt.

Der Succindialdehyd verdient nach verschiedenen Richtungen hin besondere Beachtung. Er ist der erste Vertreter der bis jetzt so wenig untersuchten Körperklasse der aliphatischen Dialdehyde, welcher in reiner monomolekularer Form isolirt wurde. Da das Glyoxal nicht unzersetzt destillirbar ist, konnte man es bisher nicht in eine reine Form bringen[2]). Das Octandial, welches sehr leicht veränderlich erscheint, hat Baeyer[3]) nur als polymeres Product analysirt.

Der Succinaldehyd besitzt auch historisches Interesse. Saytzeff[4]) hielt das Butyrolacton für den Aldehyd der Bernsteinsäure, bis Chanlaroff[5]) im Fittig'schen Laboratorium endgültig nachwies, dass ein Lacton der γ-Oxybuttersäure vorlag. Ich habe auch alsbald versucht, das Butandial zum Butyrolacton zu isomerisiren:

$$\begin{array}{l} CH_2.CHO \\ CH_2.CHO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CO \end{array}\!\!>\!O.$$

Dieser Vorgang geht aber nicht so leicht von statten, wie z. B. beim Glyoxal, welches durch Kalilauge in Glykolsäure umgewandelt wird. Das Butandial polymerisirt sich bei Berührung mit Alkalien sehr leicht, wobei, neben bittermandelartig riechenden Producten, braune amorphe Substanzen entstehen. Es ist mir bisher nicht gelungen, das Butyrolacton zu fassen. Da Perkin[6]) gezeigt hat, dass der Halbaldehyd der Bernsteinsäure in Terephtalsäure übergeht, ist es

---

[1]) Claisen, Manasse, diese Berichte 22, 530 [1889]. Ann. d. Chem. 274, 71 [1892].

[2]) de Forcrand, Bl. 41, 240—244 [1884].

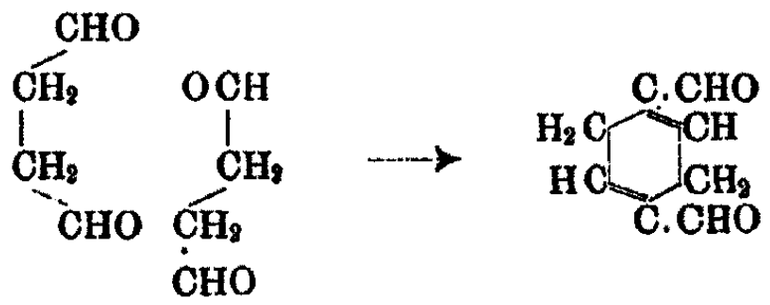
[3]) Diese Berichte 30, 1962 [1897]. Baeyer, v. Liebig, diese Berichte 31, 2106 [1898].

[4]) Diese Berichte 6, 1255 [1873]; ebenda 13, 1061 [1880].

[5]) Bredt, diese Berichte 13, 748 [1880]. Fittig, Ann. d. Chem. 208, 111 [1881], 226, 323 [1884].

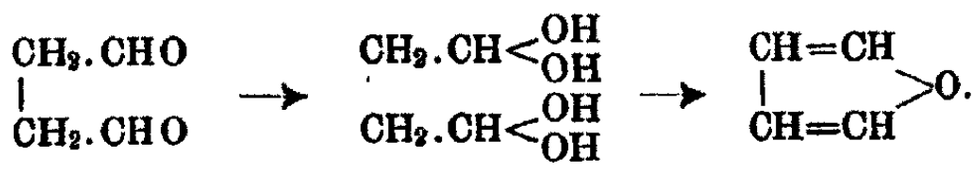
[6]) Centralblatt 1899, 1, 557.

nicht unwahrscheinlich, dass hier eine analoge Condensation zu einem Dihydroterephtaldialdehyd stattfindet.

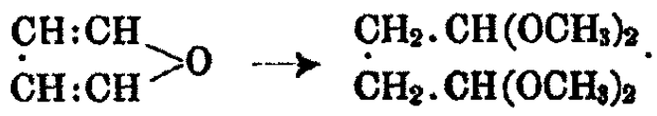


Der Succinaldehyd ist derjenige Grundkörper, der den einfachsten Uebergang von der aliphatischen Reihe zu den drei wichtigen, typischen, heterocyclischen Fünfringen, dem Furan, Thiophen und Pyrrol, gestattet.

Furan wird aus dem Dialdehyd beim Erhitzen mit Wasser gebildet, welche Reaction wohl in folgender Weise verläuft:

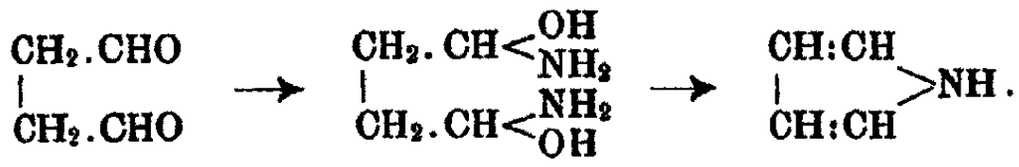


Früher habe ich gezeigt[1]), dass sich das Furan durch Erhitzen im Rohr auf 120° mit methylalkoholischer Salzsäure zum Succintetramethylacetal aufspalten lässt:



Doch geht diese Rückverwandlung des Furans in ein Succindialdehydderivat viel schwieriger von statten als die Ueberführung des α-Methylfurans in Lävulinaldehydacetal.

Die Umwandlung des Dialdehyds in Pyrrol lässt sich spielend beim Erwärmen mit Ammoniak und Essigsäure bewirken; man muss hier wohl in erster Phase ein Aldehydammoniak-Additionsproduct annehmen, wie ich es schon beim Lävulinaldehyd gezeigt habe:

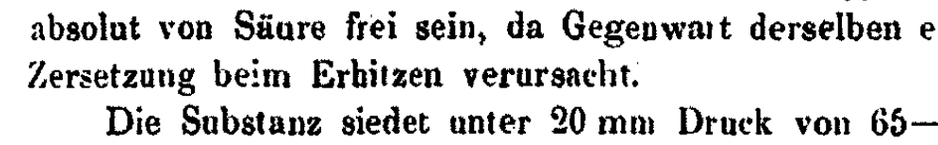


Die Aufspaltung des Pyrrols durch Hydroxylamin zum Dialdehyddialdoxim gelingt unter den von Ciamician und Dennstedt[2]) ermittelten Bedingungen ziemlich glatt in einer Höchstausbeute von 40 pCt. Sehr merkwürdig ist, dass dieselbe beträchtlich geringer wird, wenn das Pyrrol sehr rein ist.

---

[1]) Diese Berichte 31, 43 [1898]. [2]) loc. cit.

Beim Erhitzen mit Phosphortrisulfid nach der Paal'schen Methode[1]) endlich entsteht aus dem Butandial Thiophen.



Zu bemerken ist, dass der Thiophenring der beständigste von den drei fünfgliedrigen Complexen ist, da es mir bisher, trotz mannigfacher Bemühungen, nicht gelang, denselben in ein Succindialdehydderivat überzuführen.

Experimenteller Theil.

1. Ueberführung des Succindialdoxims in Succintetramethylacetal.

Je 10 g Aldoxim wurden mit 200 ccm Methylalkohol, welche 6.8 g Salzsäure-Gas enthalten, 3 Tage im Eisschrank stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird die hellbraune Lösung in 2 L absoluten Aether gegossen, wodurch sich Hydroxylaminchlorhydrat und das Chlorhydrat einer organischen Base abscheiden. Das Filtrat wird mit überschüssigem Silberoxyd zur Entfernung von Salzsäure bis zur Neutralisation auf der Maschine geschüttelt, dann der Aether abdestillirt und der Rückstand nach dem Trocknen mit Glaubersalz im Vacuum fractionirt (Ausbeute ca. 5 g). Das Oel muss absolut von Säure frei sein, da Gegenwart derselben explosionsartige Zersetzung beim Erhitzen verursacht.

Die Substanz siedet unter 20 mm Druck von 65—170°, ist also ein Gemenge verschiedener Körper.

Die Hauptfraction siedet unter 20—21 mm Druck bei 82—83°, unter 7—8 mm bei 67—68° als farbloses, leicht bewegliches Liquidum von schwach acetalartigem Geruch. Nach 3—4-maligem Fractioniren besass diese Fraction bei 22.5° das spec. Gewicht 1.075. Das Oel ist sehr unbeständig, beim Erwärmen mit Alkalien zersetzt es sich stürmisch unter Verkohlung. Es giebt nach dem Verseifen mit verdünnter Säure Pyrrolreaction und reducirt Fehling'sche Lösung. Die Substanz besitzt die Eigenschaften einer Base, indem sie in ätherischer Lösung durch Salzsäure als weisses, krystallinisches, an der Luft schnell verharzendes Chlorhydrat ausgefällt wird. Nach diesen Eigenschaften, besonders dem Verhalten gegenüber Alkali, schliesse ich, dass ein Imidoäther des Halbaldehydacetals der Bernsteinsäure,

$$(CH_3O)_2CH.CH_2.CH_2.C(:NH).OCH_3,$$

vorliegt, dessen Entstehung bei dieser Reaction am plausibelsten ist.

[1]) Paal, diese Berichte 19, 551 [1886].

Da die Substanz nur durch Fractioniren aus Gemengen isolirt werden konnte, darf man keine besonderen Ansprüche an die Genauigkeit der analytischen Werthe stellen.

0.1633 g Sbst. (Sdp. 67–68° unter 7—8 mm Druck): 12.4 ccm N (14°, 750 mm). — 0.2265 g Sbst.: 0.1685 g H_2O, 0.4298 g CO_2. — 0.1681 g Sbst.: 0.3224 g CO_2, 0.1274 g H_2O.

$C_7H_{15}O_3N$. Ber. C 52.17, H 9.32, N 8.70.
Gef. » 51.70, 52.32, » 8.33, 8.48, » 8.85.

Wahrscheinlich ist noch ein Körper beigemengt, der einen niedrigeren Procentgehalt an Wasserstoff enthält.

Bei der systematischen Untersuchung der höheren Fractionen zeigte es sich, dass eine solche, welche bei ca. 81—85° unter 14 mm sott, viel geringeren Stickstoffgehalt besass. Ich benutzte deshalb die Eigenschaft des oben aufgeführten Körpers, sich in ätherischer Lösung durch Salzsäuregas fällen zu lassen, und schaffte alle noch in dieser Fraction befindlichen basischen Antheile durch ätherische Salzsäure heraus. Zu diesem Zwecke wurde die Fraction 75—100°, (14 mm Druck) in wenig ganz trocknem Aether gelöst, mit einer Lösung von Salzsäuregas in ebensolchem Aether in einer Kältemischung zusammengebracht. Es scheidet sich ein weisses, halbfestes Chlorhydrat ab, von welchem man am besten decantirt.

Die ätherische Flüssigkeit wird zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure mit Silberoxyd geschüttelt, eingedampft und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Er siedet jetzt ziemlich constant von 81—85° unter 14 mm Druck.

Nach den Eigenschaften und den Analysen liegt in diesem Oele, welches angenehm acetalartig riecht, das Tetrametylacetal des Succindialdehyds vor.

Es enthält, nach dieser Methode dargestellt, noch Spuren nitrilartiger Beimengungen. Die genauen Constanten sind später angegeben.

Nach dem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure giebt es die Pyrrolreaction, die Lösung des verseiften Productes reducirt Fehling'sche Flüssigkeit in der Kälte. Das Acetal wird leicht von Wasser aufgenommen und lässt sich aus der wässrigen Lösung mit Kaliumcarbonat aussalzen.

0.1605 g Sbst. (Sdp. 82° unter 14 mm Druck): 0.1432 g H_2O, 0.3158 g CO_2.

$C_8H_{18}O_4$. Ber. C 53.93, H 10.11,
Gef. » 53.66, » 10.14.

Will man aus dem Acetal den Aldehyd bereiten, so lässt man dasselbe am besten 24 Stunden mit dem 5-fachen Volum $^1/_{10}$-normal Salzsäure stehen. Nachher neutralisirt man mit Kaliumcarbonat und dampft im Vacuum bei möglichst niederer Temperatur ein.

Das Weitere findet sich später beim Succindialdehyd selbst angegeben.

Die wässrige Lösung des Dialdehyds scheidet, mit Hydroxylaminchlorhydrat und Kaliumcarbonat versetzt, nach einigem Stehen gelbliche Krystallkörner ab, welche den Schmelzpunkt des Ciamician-Dennstedt'schen Dioxims zeigen, und deren Zusammensetzung noch durch eine Stickstoffbestimmung controllirt wurde.

0.0985 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 20.8 ccm N (24°, 762.5 mm).

$C_4H_8N_2O_2$. Ber. N 24.14. Gef. N 23.95.

Die Ausbeute an Succintetramethylacetal nach dieser Methode ist unbedeutend, und ich sah mich daher nach einem besseren Verfahren, *dasselbe zu gewinnen*, um.

Zunächst versuchte ich, um die Nitrilbildung bei der Einwirkung der methylalkoholischen Salzsäure zu vermeiden, Substitutionsproducte des Succindialdoxims zu verwenden, welche die Wasserabspaltung ausschliessen.

Kurz sei hier das Dibenzoylsuccindialdoxim erwähnt, welches man nach der Schotten-Baumann'schen Methode erhält. Undeutliche Blättchen aus Benzol und Petroläther vom Schmp. 152°. Ausbeute mangelhaft.

0.1153 g Sbst. (im Vacuum getrocknet: 8.9 ccm N (14°, 748 mm).

$(CH_2.CH{:}N.O.COC_6H_5)_2$. Ber. N 8.66. Gef. N 8.98.

Besser lässt sich die Methylirung der Succindialdoxims vornehmen. Hierzu löst man dasselbe in Natriummethylat, welches genau 2 Mol.-Gew. Natrium enthält, und lässt es mit Methyljodid 1 Tag stehen. Zur Entfernung des Natriumjodids wird im Vacuum eingedampft und der Rückstand mit Methylalkohol und Aether ausgezogen. Dickes, braunes Oel, welches sich beim Destilliren im Vacuum zersetzt. Bei 24-stündigem Stehen mit Methylalkohol welcher 2 Mol.-Gew. Salzsäuregas enthält, spaltet das Dimethoxylsuccindialdoxim 1 Mol. β-Methylhydroxylamin nach folgender Gleichung ab:

$$\begin{matrix} CH_2CH{:}N.O.CH_3 \\ | \\ CH_2CH{:}N.O.CH_3 \end{matrix} + 2\,HO.CH_3 = \begin{matrix} CH_2.CH(OCH_3)_2 \\ | \\ CH_2.CH{:}N.O.CH_3 \end{matrix} + HCl, NH_2.O.CH_3.$$

Das Reactionsproduct, ein Halbmethoxylaminderivat des Halbsuccindimethylacetals wird in analoger Weise isolirt wie der vorhin beschriebene Imidoäther. Ein Oel, Sdp. 84—86° unter 15 mm, 180—200° unter gewöhnlichen Druck, von schwach basischem acetalartigem Geruch, welches immer etwas Succintetramethylacetal enthält. Es ist sehr beständig gegen Alkalien zum Unterschied vom isomeren Imidoäther und reducirt selbst beim Kochen nicht Fehling'sche Lösung. Es wird von ca. 6 Theilen siedendem Wasser aufgenommen. Giebt beim Verseifen Pyrrolreaction und reducirt dann Fehling'sche Lösung. Ausbeute 50 pCt.

0.2260 g Sbst.: 0.5103 g CO_2, 0.2264 g H_2O.

$C_7H_{13}NO_3$. Ber. C 52.17, H 9.32.

Gef. » 52.32, » 9.46.

Lässt man das Methoxylacetal mit 3 Volumen $^1/_{10}$-normal Salzsäure 12 Stunden stehen, so geht es in Lösung. Aus derselben kann direct durch Ausäthern ein stickstoffhaltiger Aldehyd von wenig stechendem, schwach basischem Geruch isolirt werden, welcher, mit Chlorcalcium getrocknet, bei

10 mm Druck constant bei 67° siedet, Fehling'sche Flüssigkeit beim Erwärmen reducirt, Fuchsinschwefligesäure röthet und beim Kochen mit Essigsäure die Pyrrolreaction liefert. In Wasser ist er leicht löslich. Nach seiner Entstehung halte ich ihn für das Monomethoxylaminderivat des Succindialdehyds:

$$\begin{matrix} CH_2.CH{:}N.O.CH_3 \\ CH_2.CHO \end{matrix}$$

0.1426 g Sbst.: 0.2747 g CO_2, 0.1085 g H_2O.

$C_5H_9O_2N$. Ber. C 52.1, H 7.8.
Gef. » 52.54, » 8.45.

Diese Producte sind nicht genauer untersucht worden.

II. Darstellung des Succindialdehyds, $OHC.CH_2.CH_2.CHO$.

Je 5 g fein gepulvertes Succindialdoxim werden mit 20 ccm Wasser übergossen und in die gut gekühlte Suspension ein kräftiger Strom salpetriger Säure eingeleitet, welche man aus Arsenik und Salpetersäure entwickelt. Unter lebhaftem Schäumen geht das Oxim in Lösung; ist das Schäumen vorüber, welcher Punkt nach ca. 5 Minuten eintritt, so neutralisirt man die braune Flüssigkeit mit gefälltem Calciumcarbonat und filtrirt. Man hat so eine wässrige Lösung des freien Aldehyds, die etwas Calcium-Nitrit und -Nitrat enthält. Es ist nicht leicht, aus derselben den Aldehyd zu isoliren, da er sehr flüchtig mit Wasserdämpfen ist und sich mit den gewöhnlichen Mitteln nicht aussalzen lässt. Ich habe nun die Flüssigkeit im Vacuum im Kohlensäurestrom bei möglichst niederer Temperatur zur Syrupsconsistenz eingedampft; hierbei wird ein wässriger Vorlauf erhalten, der etwas Aldehyd enthält. Dann wird die Vorlage gewechselt und im Vacuum aus dem Oelbade destillirt, bis die Temperatur desselben 120° anzeigt. Höher darf man nicht erhitzen, weil der Rückstand manchmal explosionsartig verpufft. Bei der Destillation geht zunächst ein Hydrat, später der freie Aldehyd über, der gewöhnlich nicht in die Vorlage gelangt, sondern schon im Rohr des Fractionskolbens zu einer weissen glasigen Masse erstarrt.

Man gewinnt also dreierlei Destillate. Das Destillat I ist eine verdünnte Lösung des Aldehyds; sie enthält etwa 1—1.5 g des Aldehyds in 15 ccm Wasser; man kann damit Derivate bereiten.

Das Destillat II besteht aus einer concentrirten wässrigen Lösung, aus welcher man durch nochmaliges vorsichtiges Fractioniren den Dialdehyd isoliren kann (etwa 1 g). Destillat III, die im Rohr des Fractionskolben erstarrende weisse glasige Masse (0.5 g), ist schon reiner Aldehyd. Zur Erreichung einer leidlichen Ausbeute ist schnelles Arbeiten erforderlich. Der Succinaldehyd existirt in zwei Modificationen, einer in Wasser leicht löslichen, wahrscheinlich einem Hydrat, und einer in Wasser schwerlöslichen, der wasserfreien Form. Die erstere

ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, sie verliert aber durch wiederholtes vorsichtiges Destilliren bei niederer Temperatur und niederem Druck (ca. 30° und 10 mm Druck) das Wasser und wird dann schwerer flüchtig mit Wasserdämpfen.

Das Hydrat siedet bei ungefähr 55° unter 12 mm Druck, ist ein farbloses dickflüssiges Liquidum und scheint nach den Analysen ein Monohydrat zu sein. Beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck bräunt es sich stark. Das wasserfreie Product ist eine harte glasige Masse, welche bei 25° zähflüssig, bei 70° leicht beweglich ist und unter 11 mm Druck bei 65—66° als farbloser, dicker, schnell wieder erstarrender Syrup, ohne Rückstand zu hinterlassen, übergeht. Oefters habe ich auch die Beobachtung gemacht, dass sich in dem Syrup kleine Knöpfe von Krystallen bilden, doch gelang es nicht, die ganze Masse in diese Form umzuwandeln. Der Aldehyd ist auch bei gewöhnlichen Druck unzersetzt flüchtig, und zwar siedet er gegen 160—170°. Das spec. Gewicht beträgt bei 19° 1.23. Nach kurzem Stehen an der Luft wird er gelblich und schmierig. Er ist in Wasser, Aether, Benzol schwer löslich; von Alkohol wird er beim Erwärmen leicht aufgenommen. Er reducirt alkalische Fehling'sche Lösung in der Kälte stark, Fuchsinschwefligsäure, welche Acetaldehyd roth färbt, oxydirt er zu einer intensiv blauen Flüssigkeit. Der Geruch des festen Aldehyds ist stechend, stärker als der des Acetaldehyds, der Geruch des geschmolzenen Präparates erinnert an den des Formaldehyds und des Oenanthols. Die Dämpfe wirken ätzend auf die Haut und erzeugen, namentlich im Gesicht, schmerzhafte Blasen. In dem von mir beschriebenen Product liegt nach meinem Dafürhalten die monomolekulare Form vor, wie man aus dem niedrigen Siedepunkt und dem starken Geruch schliessen kann. Auch liefert der feste Aldehyd das monomolekulare Oxim und das Phenylhydrazon, Schmp. 125°, von Ciamician[1]). Jedenfalls ist die Annahme ausgeschlossen, dass er eine Aldol- oder Paraldehyd-ähnliche Constitution besitzt.

Wahrscheinlich wird die Kenntniss der Eigenschaften des Butandials die Anschauungen über die Molekulargrösse des Glyoxals modificiren. Auch dieses ist jedenfalls chemisch monomolekular und nicht, wie in manchen Lehrbüchern vertreten wird, polymolekular.

I. 0.1457 g Sbst. (Sdp. unter 64° unter 14 mm Druck): 0.2964 g CO_2, 0.0963 g H_2O.

II. 0.2082 g Sbst. (Sdp. 65—66° unter 11 mm Druck): 0.4241 g CO_2, 0.1332 g H_2O.

$C_4H_6O_2$. Ber. C 55.81, H 6.98.
Gef. » 55.48, 55.56, » 7.34, 7.11.

[1]) Ciamician, Zanetti, diese Berichte, **23**, 1784 (1890).

Nach diesen Analysen glaube ich, dass der Siedepunkt bei 65 – 66° unter 11 mm Druck liegt; sehr geringe Mengen Wasser erniedrigen denselben erheblich.

Gegen verdünnte Säuren ist der Dialdehyd in der Kälte beständig, mit concentrirten färbt er sich rasch braun, mit concentrirter Schwefelsäure roth, unter Verharzung. Gegen Alkalien ist er sehr empfindlich; so verträgt er schon nicht Erwärmen mit Natriumbicarbonatlösung, indem er dabei in gelbe amorphe Substanzen übergeht und seine Reductionskraft verschwindet. Dasselbe wird schneller durch Kaliumcarbonat bewirkt. Mit concentrirter wässriger Kalilauge zersetzt er sich explosionsartig und bildet eine dunkelbraune Lösung, aus welcher verdünnte Schwefelsäure eine braune amorphe Säure ausfällt. Die Ueberführung des Succindialdehyds in Bernsteinsäure wurde schon von Ciamician und Dennstedt vorgenommen, indem sie das Aldoxim mit Kalilauge kochten.

Siedet man eine wässrige Lösung des Aldehyds und führt in die Dämpfe einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn ein, so wird derselbe intensiv grün gefärbt. Es bildet sich also Furan. Glatter geht dieser Vorgang beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 180°. Beim Einleiten von Ammoniak in eine ätheralkoholische Lösung erhält man eine krystallinische Abscheidung, wahrscheinlich von einem Ammoniakadditionsproduct, welches beim Stehen in Pyrrol übergeht. Beim Kochen mit Ammoniak und Essigsäure entsteht sogleich Pyrrol. Wird der Aldehyd mit der doppelten Menge Phosphortrisulfid erhitzt, so bildet sich Thiophen; das in einer Kältemischung aufgefangene Destillat wird zu einer leicht beweglichen, farblosen Flüssigkeit verdichtet, welche mit Isatinschwefelsäure die bekannte blaue Farbenreaction anzeigt.

Succintetramethylacetal, $(CH_3O)_2CH.CH_2.CH_2.CH(OCH_3)_2$.

Der wasserfreie Dialdehyd lässt sich nach der Claisen'schen Methode mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Formimidoäther glatt acetalisiren. Wegen der Flüchtigkeit des Productes mit Aether- und Alkohol-Dämpfen gelingt es aber nicht, eine quantitative Ausbeute zu erzielen. Der Siedepunkt liegt unter 12—13 mm bei 87—89°, unter 772 mm bei 201—202°; das spec. Gewicht beträgt bei 19° 0.9897.

0.2342 g Sbst.: 0.4600 g CO_2, 0.2143 g H_2O.

$C_8H_{18}O_4$. Ber. C 53.93, H 10.11.

Gef. » 53.57, » 10.17.

Die übrigen Eigenschaften sind vorhin beschrieben worden.

Die Disulfitverbindung, $(.CH_2.CH<^{OH}_{SO_3Na})_2$, entsteht sehr leicht durch Eintropfen des geschmolzenen Aldehyds in Bisulfitlauge und scheidet sich sofort beim Durchschütteln in feinen Nadeln ab. Dieselben lassen sich aus 60-procentigem Alkohol umkrystallisiren.

0.2419 g Sbst.:0.1143 g Na_2SO_4.

$C_9H_8O_8N_2S_2$. Ber. Na 15.65. Gef. Na 15.31.

Das Diphenylhydrazon, welches Ciamician und Zanetti[1]) schon früher durch Kochen von Succindialdoxim mit Wasser und Phenylhydrazin erhalten haben, entsteht leicht beim Zusammenbringen einer wässrigen oder alkoholischen Lösung aus beiden Modificationen des Dialdehyds mit essigsaurem Phenylhydrazin. Aus concentrirter Lösung scheidet es sich zuerst meist ölig ab, erstarrt aber in kurzer Zeit und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne Blättchen vom Schmp. 125°. Das Diphenylhydrazon eignet sich am besten zum Nachweis des Dialdehyds, da es noch aus sehr verdünnten Lösungen ausfällt.

Auch *p*-Bromphenylhydrazin verbindet sich sofort in essigsaurer Lösung mit dem Dialdehyd. Indessen bilden sich je nach den Bedingungen mehrere Körper.

Ein Monobromphenylhydrazon,

$$CHO.CH_2.CH_2.CH:N.NH.C_6H_4Br,$$

entsteht in sehr verdünnter Lösung bei Gegenwart von überschüssigem Aldehyd; es bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, grünliche Blätter vom Schmp. 135—136°.

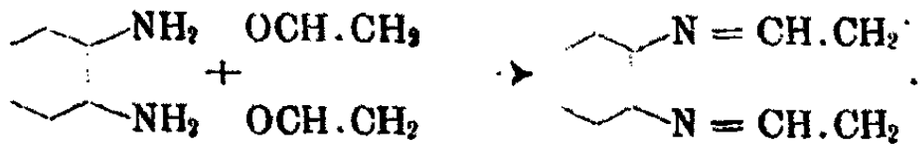
0.1512 g Sbst.: 0.1105 g AgBr.

$C_{10}H_{11}ON_2Br$. Ber. Br 31.37. Gef. Br. 31.10.

Das Dibromdiphenylhydrazon entsteht analog bei Gegenwart von überschüssigem Bromphenylhydrazin. Es bildet gelbe Quadrate, welche von Alkohol schwer aufgenommen werden, vom Schmp. 140—145°.

Es ist sehr zersetzlich und nicht in ganz reinem Zustande isolirt worden.

Das Glyoxal condensirt sich mit *o*-Phenylendiamin nach Hinsberg[1]) zum Chinoxalin; analog sollte der Bernsteinaldehyd ein cyclisches Product mit 8-gliedrigem ringförmigem Complex liefern.



Beim Vermischen äquimolekularer Mengen Aldehyd und salzsaurem *o*-Phenylendiamin in wässriger Lösung tritt auch eine Condensation ein. Auf Zusatz von Kaliumacetat wird ein gelbes, körniges Pulver abgeschieden, welches, durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther wiederholt umkrystallisirt, undeutlich bei 175—177° schmilzt.

[1]) loc. cit.

Die Substanz besitzt schwach basische Eigenschaften, wird von Säuren leicht aufgenommen und durch Kaliumcarbonat wieder abgeschieden.

Nach den Analysen scheint ein Körper $C_{10}H_{10}N_2$ vorzuliegen, doch sind die Versuche über die Molekulargrösse desselben noch nicht abgeschlossen.

Zum Schluss möchte ich darauf hinweisen, dass man mit Hülfe des Succindialdehydtetracetales wahrscheinlich eine Reihe von anderen Dialdehyden gewinnen kann. Besonders scheinen mir die Dialdehyde der Aepfel-, Fumar- und Wein-Säure der Bearbeitung werth. Dieselben wird man durch Bromiren des Acetales, Abspaltung von Bromwasserstoff und Oxydation mit Permanganat erhalten, ähnlich wie es Wohl[1]) beim Glycerinaldehyd gezeigt hat:

$$\begin{matrix} CH_2.CH(OCH_3)_2 \\ CH_2.CH(OCH_3)_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2 \cdot\cdot CH(OCH_3)_2 \\ CH\,Br.CH(OCH_3)_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH.CH(OCH_3)_2 \\ CH.CH(OCH_3)_2 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_2.CH(OCH_3)_2 & HO.CH.CH(OCH_3)_2 \\ HO.CH.CH(OCH_3)_2 & HO.CH.CH(OCH_3)_2 \end{matrix}$$

Es ist mir eine besondere Freude, Hrn. Dr. Friedrich Kaiser für seine vorzügliche Hülfe bei dieser Arbeit zu danken.

227. C. Harries und O. Schauwecker: Ueber den Halbaldehyd der β-Methyladipinsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 9. Mai 1901.)

Vor kurzem hat der Eine von uns das Citronellaldimethylacetal beschrieben[2]). Da das Citronellal bei der Oxydation mit Permanganat nach Semmler in Aceton und β-Methyladipinsäure zerfällt, wird das Acetal desselben bei der gleichen Behandlung in Aceton und das Acetal einer Aldehydosäure, den Halbaldehyd der β-Methyladipinsäure, umgewandelt. Der Vorgang stellt sich folgendermaassen dar, bei Zugrundelegung der Semmler-Tiemann'schen Citronellal-Formel:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C{:}CH.CH_2.CH_2.HC.CH.CH(OCH_3)_2 \rightarrow$$

$$(CH_3)_2CO + HOOC.CH_2.CH_2.CH.CH_2CH(OCH_3)_2$$

$$CH_3$$

[1]) Ann. d. Chem. 237, 327 [1887].

[2]) C. Harries, diese Berichte 33, 857 [1900].

Aus dem Acetal lässt sich leicht der freie Aldehyd:

$$HOOC.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CHO,$$

bereiten. Da die β-Methyladipinsäure optisch activ ist, drehen die hier beschriebenen Körper ebenfalls die Ebene des polarisirten Lichtes.

Dieser Aldehyd dürfte, da er aus einem verhältnissmässig billigen Ausgangsmaterial, dem Citronellal, mühelos in guter Ausbeute gewonnen werden kann, jetzt zu den leichtest zugänglichen Repräsentanten der in der Fettreihe nur in wenigen Vertretern untersuchten Gruppe der Aldehydosäuren gehören. Schon lange bekannt ist die Glyoxylsäure. Kürzlich hat Perkin jr. den Halbaldehyd der Bernsteinsäure[1]) durch Einwirkung von Bromacetal auf Natriummalonester dargestellt; dieselbe Verbindung lässt sich auch durch Oxydation des Lävulinaldehydacetals[2]) gewinnen.

Wohl und Emmerich[3]) haben Acroleïn-Acetal in den Halbaldehyd der Malonsäure übergeführt. Nach neueren Untersuchungen gehört auch die Mucobromsäure[4]) in diese Körperklasse.

Experimenteller Theil.

Oxydation von Citronellaldimethylacetal mit wässriger Kaliumpermanganatlösung.

Dimethylacetal der 3-Methylhexanal(1)-Säure(6),

$$HOOC.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH(OCH_3)_2.$$

In je 10 g Acetal werden unter gutem Umrühren mit einer Turbine 20 g Kaliumpermanganat in 250 ccm Wasser tropfenweise gegeben. Nach etwa 4—5 Stunden ist die Oxydation beendet. Die vom Braunstein abgesaugte Lauge wird durch Einleiten von Kohlensäure neutralisirt und im Vacuum bei 40—50° möglichst eingedampft. Der Rückstand wird erst zur Entfernung nicht säureartiger Bestandtheile ausgeäthert (I), dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wiederum schnell 5-6 Mal ausgeäthert (II). Nach dem Abdunsten des Aethers (II) hinterbleiben etwa 6 g des Rohproductes des Säurehalbacetals. Der Hauptantheil siedet bei 149—152° unter 7—8 mm Druck und ist nach zweimaligem Fractioniren ziemlich rein zu erhalten. Die Säure ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit, welche

[1]) Perkin, Sprankling, Journ. Chem. Soc. **75**, 11—19 [1899].
[2]) Diese Berichte **33**, 2760 [1900]
[3]) Diese Berichte **31**, 42 [1898].
[4]) Hill, Stevens, diese Berichte **17**, Ref. 487 [1884]; Hill, Unslap, Amer. chem. Journ. **19**, 627 [1897]; Anschütz, Ann. d. Chem. **239**, 177 [1887]; Simonis, diese Berichte **32**, 2084 [1899]; **34**, 509 [1901]; Bistrzycki und Simonis, diese Berichte **32**, 534 [1899]; Bistrzycki und Herbst, diese Berichte **34**, 1010 [1901].

sich beim Stehen dunkelroth färbt; sie reagirt sauer auf Lakmus und röthet Fuchsinschwefligesäure nach kurzer Zeit, wie dies alle Acetale thun. Der Geruch ist schwach säureartig. Das Oel ist in Wasser, Alkohol, Aether sehr leicht löslich. Die Salze sind, so weit wir sie untersucht haben, wenig charakteristisch und sehr löslich. Das spec. Gewicht beträgt bei 10° 1.1356 g.

0.2800 g Sbst. (Sdp. 149—152°, 7—8 mm): 0.5819 g CO_2, 0.2340 g H_2O.

$C_9H_{18}O_4$. Ber. C 56.84, H 9.47.
Gef. » 56.68, » 9.29.

3-Methylhexanal(1)-Säure-(6),
$HOOC.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CHO$.

Bei längerem Aufbewahren geht das Säureacetal in den freien Säurealdehyd, anscheinend unter intramolekularer Verseifung, über. Man kann dieselbe beschleunigen, wenn man eine wässrige Lösung des Acetals mit einem Tropfen Salzsäure 24 Stunden stehen lässt. Aus dieser Lösung scheidet Calciumchlorid ein Oel von aldehydischen Eigenschaften ab, welches mit Aether extrahirt und im Vacuum destillirt wurde; es siedet bei 153—155° unter 12 mm Druck und stellt ein farbloses, stark lichtbrechendes, dickes Liquidum von angenehmem Geruch dar, welches, wie das Acetal, von Wasser, Alkohol und Aether leicht aufgenommen wird. Der Aldehyd röthet sofort Fuchsinschwefligesäure und reducirt Fehling'sche Lösung bei längerem Kochen. Beim Stehen an der Luft oxydirt er sich zu *β*-Methyladipinsäure vom Schmp. 85°. Das spec. Gew. beträgt bei 10° 1.0959.

0.2616 g Sbst. (Sdp. 153—155, 12 mm): 0.5576 g CO_2. — 0.1947 g Sbst.: 0.4188 g CO_2, 0.1504 g H_2O.

$C_7H_{12}O_3$. Ber. C 58.23, H 8.33.
Gef. » 58.13, 58.66, » 8.58.

Die 3-Methylhexanalsäure zeigt sowohl den aldehydischen, wie den Säure-Charakter gut ausgesprochen; wir bereiteten, um dies festzustellen, ein Silbersalz und ein Semicarbazon.

Das Silbersalz des Säurealdehyds entsteht, wenn man denselben in wässrig-methylalkoholischer Lösung mit Ammoniak genau neutralisirt und dann mit Silbernitrat fällt. Es ist ein mikrokrystallinisches, weisses Pulver, welches sich bald gelblich färbt. Bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak tritt sofort Reduction unter Spiegelbildung ein.

0.3796 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.2161 g AgCl. — 0.2851 g Sbst.: 0.3452 g CO_2, 0.1090 g H_2O.

$C_7H_{11}O_3Ag$. Ber. C 32.46, H 4.38, Ag 43.02.
Gef. » 33.02, » 4.25, » 42.85.

Das Semicarbazon, $\begin{matrix} HOOC.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH \\ NH_2.CO.NH.\ddot{N} \end{matrix}$, entsteht nach der Baeyer-Thiele'schen Methode durch Vermengen

des Säurealdehyds in wässriger Lösung mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat. Die Abscheidung des Semicarbazons erfolgt momentan. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es weisse Blättchen, die den Schmp. 156—157° zeigen.

0.1853 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.3227 g CO_2, 0.1254 g H_2O. — 0.1515 g Sbst.: 26.2 ccm N (12°, 756 mm).

$C_7H_{15}O_3N_3$. Ber. C 47.86, H 7.46, N 20.89.
Gef. » 47.49, » 7.52, » 20.42.

Als Nebenproduct bei der Oxydation des Citronellacetals entsteht ein Glykol, $C_{10}H_{17}(OH)_2(OCH_3)_3$ (Aether I), welches unter veränderten Arbeitsbedingungen das Hauptproduct wird. Ueber die Constitution dieses Letzteren werden wir in Kürze berichten.

Der Halbaldehyd der β-Methyladipinsäure sollte zu mannichfachen Condensationen und Ringschliessungen befähigt sein; wir gedenken, nach dieser Richtung hin das Studium der Verbindung fortzusetzen.

228. L. Balbiano: Ueber ein neues Glykocollanhydrid.

(Eingegangen am 4. Mai 1901.)

Die Analyse der neuen Substanz, die ich durch Erhitzen von Glykocoll mit Glycerin im geschlossenen Rohr auf 150—170° erhalten und mit Dr. Trasciatti zusammen beschrieben habe[1]), hatte mich veranlasst, derselben die Bruttoformel $C_{22}H_{34}N_{10}O_{13}$ zu ertheilen. Ich nahm an, dass der Körper bei hydrolytischer Spaltung einerseits Glykocoll liefern würde, das durch das Kupferdoppelsalz $CuCl_2(C_2H_4NO_2)_2Cu$, $2H_2O$ charakterisirt worden ist, und andererseits Glykolsäure, deren Entstehung ich nur vermuthete. Ich habe jetzt das Studium dieser Substanz wieder aufgenommen und suchte zunächst zu zeigen, dass diese Säure sich wirklich bei der Hydrolyse bildet. Ich habe verschiedene Wege eingeschlagen, um kleine Quantitäten von Glykolsäure in grösseren Mengen von Glykocoll nachzuweisen, und das Verfahren, das mir die besten Resultate gab, war Folgendes:

5 g Glykocoll und 0.5 g Glykolsäure werden in wenig überschüssiger Salzsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand im Dampftrockenschrank bis zur völligen Entfernung des Chlorwasserstoffs getrocknet. Das trockne Gemisch nimmt man in 5—10 ccm absolutem Alkohol und 80—100 ccm trocknem Aether auf; die alkoholisch-ätherische Lösung hinterlässt dann nach dem Filtriren und Eindampfen als Rückstand die Glykol-

[1]) Diese Berichte 33, 2323 [1900].

säure, die zur Charakterisirung in ihr Calciumsalz verwandelt wird. Aus den angegebenen Mengen erhält man 0.4286 g krystallisirtes, oxyessigsaures Calcium, entsprechend 0.267 g Glykolsäure.

Ich habe nun mit 5 g meiner Substanz die hydrolytische Spaltung durch Salzsäure wiederholt und die Probe auf Glykolsäure gemacht, aber mit völlig negativem Resultate; unter den Producten der Hydrolyse findet sich daher keine Spur von Glykolsäure.

Ich habe dann neu dargestellte Portionen meiner Substanz analysirt und Resultate erhalten, welche mit den ersten, zusammen mit Dr. Trasciatti ausgeführten Analysen übereinstimmen, wenn man bedenkt, dass die Substanz in neutralen Agentien unlöslich ist und daher nicht gereinigt werden kann. Die analytischen Ergebnisse, verglichen mit den früheren, waren folgende:

1. Analyse: C 41.42, 41.48, H 5.59, 5.71, N 22.4, 22.3, 22.2.
2. » » 41.90, 41.90, 41.82 » 5.77, 5.80, 5.38 » 21.9,

während die Formel $C_{22}H_{34}N_{10}O_3$ verlangt:

C 40.86, H 5.26, N 21.51.

Der höhere Kohlenstoffgehalt bei diesen letzten Verbrennungen erweckte mir Zweifel an den Ergebnissen der Stickstoffbestimmung nach Dumas, und ich wiederholte daher die Analyse nach der Kjeldahl'schen Methode. Der Procentgehalt an Stickstoff stieg, und es ergab sich N = 24.09, wenn man in Betracht zieht, dass die Substanz 0.38 pCt. Asche zurücklässt.

Nach diesen Bestimmungen besitzt die neue Substanz die Zusammensetzung des Glykocollanhydrids, und sie giebt in der That, wie gleich gezeigt werden wird, bei der hydrolytischen Spaltung nichts anderes als Glykocoll.

C_9H_3NO. Ber. C 42.10, H 5.26, N 24.56.
Gef. » 41.90, 41.90, 41.82 » 5.77, 5.80, 5.38, » 24.09.

Es ist ein Glykocollanhydrid bekannt, welches von Th. Curtius und W. Goebel[1]) untersucht worden ist, aber dasselbe hat physikalische Eigenschaften, die von denjenigen meines Anhydrids ganz verschieden sind. Ich habe aber eingehend die Bedingungen untersucht, unter denen die Hydrolyse des neuen Anhydrids stattfindet, und ich werde sie ganz ausführlich in der »Gazetta chimica Italiana« beschreiben. Wenn ich die erhaltenen Resultate zusammenfasse, so kann ich feststellen, dass das einzige Product der hydrolytischen Spaltung Glykocoll ist, welches man unter folgenden Bedingungen erhält:

1. Wenn man das Anhydrid 8 Stunden mit Wasser auf 110—115° erhitzt, so bleibt es unverändert; erhitzt man es aber während derselben Zeit auf 160—170°, so liefert es Glykocoll.

[1]) Journ. für prakt. Chem. 37, 173.

2. 38-procentige Schwefelsäure lässt das Anhydrid in der Kälte auch bei mehrwöchentlicher Einwirkung unverändert, spaltet es aber sehr schnell, wenn man auf 100—110° erwärmt. Man erhält Glykocoll.

3. Salzsäure hydrolysirt die Substanz in der Kälte, ausserordentlich rasch bei einer Temperatur von 100—110° und liefert dabei Glykocoll.

In der citirten, in Gemeinschaft mit Dr. Trasciatti verfassten Abhandlung reservirte ich mir die Untersuchung der Substanzen, welche beim Behandeln meines Rohproductes mit Wasser in Lösung gehen. Jetzt habe ich diese Untersuchung ausgeführt, und es ist mir gelungen, einen krystallisirten Körper zu isoliren, welcher die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Glykocollanhydrids von Curtius und Goebel hat. Zur Isolirung dieser Substanz verfuhr ich folgendermaassen:

Die wässrige Lösung, welche man beim Waschen des amorphen Anhydrids erhält, wird stark eingeengt und absoluter Alkohol hinzugefügt. Es fällt eine butterartige Masse aus, die auf Thon getrocknet wird. Dann bleibt ein krystallinisches Pulver zurück, welches sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollständig reinigen lässt.

C_2H_3NO. Ber. C 42.10, H 5.26, N 24.59.
Gef. » 42.63, » 5.50, » 24.45.

Das Molekulargewicht wurde durch Erniedrigung des Gefrierpunktes der wässrigen Lösung bestimmt.

Conc. 0.729, Ern. 0.182°, M. = 102 $(C_2H_3NO)_2$, Ber. M. 114.
« 0.486, « 0.085°, « = 105.

Es ist demnach das bimolekulare Anhydrid, dessen Molekulargewicht Curtius und Schulz[1]) bestimmt haben. Es krystallisirt in glänzenden, kleinen, triklinen Platten, die schwach gelblich gefärbt sind, ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser (etwa 1 pCt.); löslicher in heissem Wasser, unlöslich in kaltem, und kaum in Spuren löslich in kochendem absolutem Alkohol. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt es bei 245°, sich zu bräunen, verkohlt bei 280—285°, ohne zu schmelzen, während Curtius angiebt, dass es sich bei 245° bräunt, bei 260° schwarz wird und bei 275° schmilzt. Die wässrige Lösung verändert sich nicht, wenn man sie mit gefälltem und feucht erhaltenem Kupferoxyd kocht; die Lösung nimmt nicht die charakteristische blaue Farbe des Glykocollkupfers an. Aus 20 g Glykocoll erhielt ich ungefähr 1 g dieses Anhydrids.

[1]) Diese Berichte 23, 3041 [1890].

Das Chloroplatinat, $(C_2H_3NO)_4$, $2HCl.PtCl_4$, $3H_2O$, krystallisirt in derben prismatischen Krystallen von orangegelber Farbe, die sich bei 135—138° zersetzen. Es ist in Wasser löslich, weniger in Alkohol.

Ber. Pt 30.94, H_2O 7.80. Gef. Pt 29.94, H_2O 7.06.

Mit Salzsäure gekocht, lässt sich die Substanz leicht spalten und liefert Glykocoll, welches in Form seines Kupfersalzes charakterisirt und analysirt wurde.

$(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$. Ber. Cu 30.03, H_2O 7.84.
Gef. » 29.60, » 8.42.

Ich bin im Begriff, natürliche Producte zu untersuchen, wie Schwämme, Horn etc., welche bei der Hydrolyse Glykocoll liefern, um zu sehen, ob dieses in dem amorphen Anhydrid seinen Ursprung hat, und ich werde meine Untersuchungen auch auf das Leucin ausdehnen.

Rom. Chemisch-pharmaceutisches Institut der Universität.

229. M. Scholtz und K. Jaross: Ueber die Einwirkung von Aldehyden und von Carbonylchlorid auf Diamine.

(Eingegangen am 9. Mai 1901.)

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.)

Wie frühere Untersuchungen gezeigt haben, kann die Einwirkung von 1.4-Dibromiden auf primäre aromatische Basen, je nach der Constitution der Letzteren, in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen[1]). Besitzt die Base in der Orthostellung zur Aminogruppe einen Substituenten, so wirken 2 Moleküle derselben auf 1 Molekül des Dibromids unter Bildung eines 1.4-Diamins: R.NH.C.C.C.C.NH.R, fehlt hingegen der Orthosubstituent, so wirken gleiche Moleküle der Reagentien auf einander ein, und es findet Ringbildung $\begin{matrix} C.C \\ \vdots \quad \vdots \\ C.C \end{matrix}\!>\!NR$ statt. Wir haben nun versucht, festzustellen, ob sich ein ähnlicher, die Ringbildung verhindernder, sterischer Einfluss auch bei anderen Reactionen beobachten lässt, welche zu ähnlichen Atomgruppirungen führen. Es diente hierzu zunächst der Verlauf der Reaction zwischen 1.4-Diaminen und Formaldehyd. Auch hier macht sich eine Beeinflussung der Reaction durch Orthosubstituenten bemerkbar. Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf das früher von dem Einen von uns dargestellte Di-

[1]) M. Scholtz, diese Berichte 31, 414, 628, 1154, [1707 [1898]. M. Scholtz und P. Friemelt, diese Berichte 32, 848 [1899]. Vergl. auch M. Scholtz, diese Berichte 32, 2251 [1899].

phenyl-*o*-xylylendiamin[1]) tritt sehr leicht Condensation ein unter Bildung eines siebengliedrigen Ringsystems:

$$C_6H_4\begin{<}{CH_2.NH.C_6H_5}{CH_2.NH.C_6H_5}\ + CH_2O = C_6H_4\begin{<}{CH_2.N.C_6H_5}{CH_2.N.C_6H_5}\!\!>CH_2 + H_2O.$$

Ebenso verhält sich Formaldehyd gegen Di-*p*-tolyl-*o*-xylylendiamin, $C_6H_4\begin{<}{CH_2.\overset{1}{N}H.C_6H_4.\overset{4}{C}H_3}{CH_2.\underset{1}{N}H.C_6H_4.\underset{4}{C}H_3}$. Hingegen bemühten wir uns vergeblich, die gleiche Reaction zwischen Formaldehyd und Di-*o*-tolyl-*o*-xylylendiamin herbeizuführen. Nach den früheren Beobachtungen über den Einfluss von Orthosubstituenten auf den Eintritt der Ringbildung darf das Ausbleiben derselben auch hier der orthoständigen Methylgruppe zugeschrieben werden. Dasselbe Resultat hatte die Untersuchung der Einwirkung von Formaldehyd auf die drei Aethylenditolyldiamine:

$$CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3.$$

Dass Aethylendiphenyldiamin mit Formaldehyd unter Bildung eines Fünfringes reagirt:

$$\begin{matrix}CH_2.NH.C_6H_5\\|\\CH_2.NH.C_6H_5\end{matrix} + CH_2O = \begin{matrix}CH_2.N.C_6H_5\\|\quad\quad>CH_2\\CH_2.N.C_6H_5\end{matrix} + H_2O,$$

hat Bischoff[2]) gezeigt. Ebenso verhalten sich das Aethylendiparatolyldiamin und das Aethylendimetatolyldiamin, hingegen konnten wir aus dem Einwirkungsproduct von Aethylendiorthotolyldiamin auf Formaldehyd keinen entsprechenden Körper isoliren. Allerdings ist dieser Versuch nicht so beweisend, wie die früheren, da wir auch das Ausgangsmaterial nicht zurückgewinnen konnten. In der Kälte findet keine Reaction statt, beim Erwärmen aber tritt Bildung einer öligen Substanz ein, aus welcher in keiner Weise ein zur Charakterisirung geeigneter Körper gewonnen werden konnte. Da die *m*- und *p*-Verbindung gut krystallisirende und hoch schmelzende Substanzen darstellen, so lässt sich auch hier annehmen, dass die Reaction bei der *o*-Verbindung in anderer Richtung verläuft.

Ebenso verhält sich Formaldehyd gegen das aus *as-m*-Xylidin und Aethylenbromid gewonnene Aethylendixylyldiamin,

$$(CH_3)_2C_6H_3.NH.CH_2.CH_2.NH.C_6H_3(CH_3)_2,$$

welches ebenfalls einen zur Aminogruppe orthoständigen Substituenten besitzt.

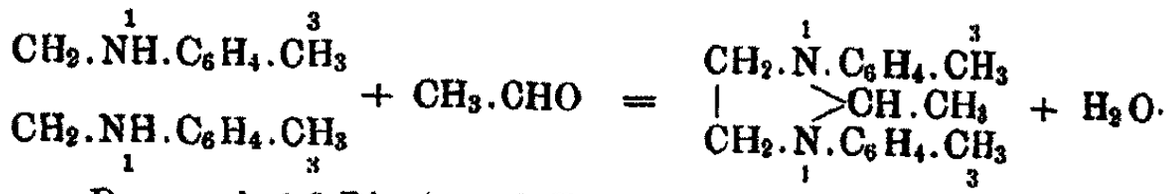
Die höheren Aldehyde sind zu den besprochenen Reactionen viel weniger geeignet, als Formaldehyd. Die Umsetzungen treten schwie-

---

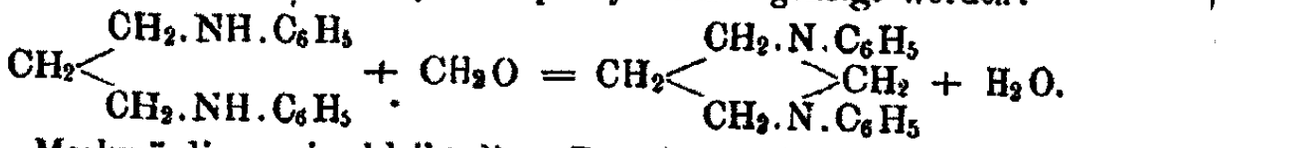
[1]) M. Scholtz, diese Berichte 31, 1788 [1898].

[2]) Diese Berichte 31, 3255 [1898].

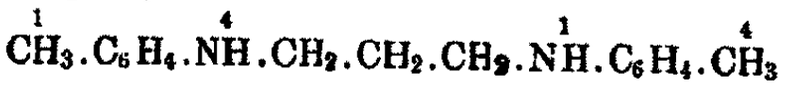
riger ein, und die entstandenen Producte sind nicht leicht zu isoliren. Doch gelang es, auch zwischen Acetaldehyd und Aethylen-di-*m*-tolyldiamin eine Condensation zu 2-Methyl-1.3-di-*m*-tolyltetrahydroglyoxalin herbeizuführen:



Dass auch 1.3-Diamine mit Formaldehyd reagiren, ist früher von M. Scholtz[1]) am Trimethylen-di-phenyldiamin gezeigt worden:



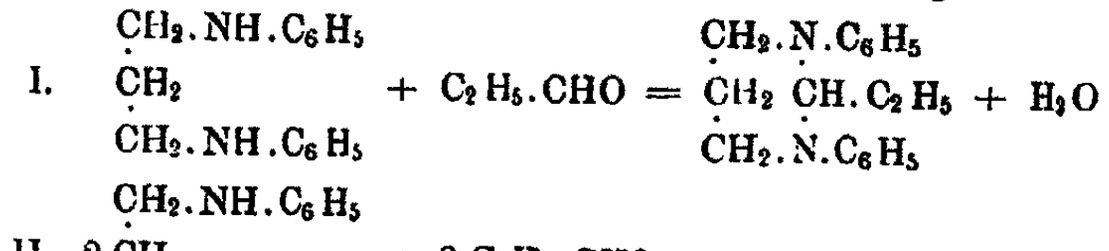
Merkwürdigerweise bleibt diese Reaction nach Bischoff[2]) beim Trimethylen-di-*p*-tolyldiamin:

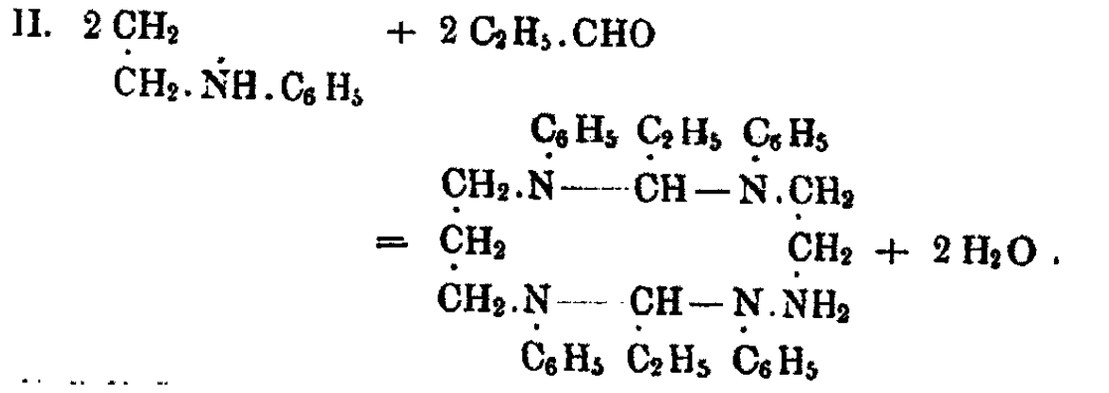


aus.

Wir versuchten, weiteres Material über das Verhalten dieser beiden Diamine gegen Aldehyde zu sammeln, indem wir an Stelle des Formaldehyds die Homologen desselben anwandten. Dieselben erwiesen sich indessen als so wenig geeignet, dass wir von einer weiteren Verfolgung dieser Untersuchungen abstehen mussten.

Acetaldehyd gab mit Trimethylen-di-phenyldiamin und Trimethylen-di-*p*-tolyldiamin ölige, sehr unbeständige Verbindungen, welche durch Säuren unter Auftreten eines deutlichen Aldehydgeruches zersetzt wurden. Bessere Resultate gab Propionaldehyd. Hier lieferte jedes der beiden, soeben genannten Diamine zwei verschiedene Verbindungen, von denen die eine, wie die Molekulargewichtsbestimmung zeigt, aus 2 Molekülen des Diamins und 2 Molekülen Aldehyd entstanden ist. Die Reaction ist demnach im Sinne der beiden folgenden Gleichungen verlaufen:





[1]) Diese Berichte 32, 2253 [1899]. [2]) Diese Berichte 31, 3257 [1898].

Das Trimethylen-di-*p*-tolyldiamin verhält sich mithin nur dem sonst so reactionsfähigen Formaldehyd gegenüber indifferent, während es mit Propylaldehyd reagirt.

Schliesslich untersuchten wir auch das Verhalten von Derivaten des Aethylendiamins gegen Carbonylchlorid. Auch hier ist ein doppelter Reactionsverlauf möglich. Hanssen[1]) zeigte am Aethylendiphenyldiamin, dass dasselbe mit Carbonylchlorid unter gleichzeitiger Bildung eines Harnstoffs und eines Dichlorids reagirt. Aus Aethylen-*m*-ditolyldiamin und Carbonylchlorid erhielten wir die beiden entsprechenden Verbindungen, nämlich *s*-Aethylen-di-*m*-tolylharnstoff:

$$\overset{1}{CH_3}.C_6H_4.\overset{2}{N}.CH_2.CH_2.\overset{1}{N}.C_6H_4.\overset{3}{CH_3}$$
$$\qquad\qquad CO$$

und das Dichlorid

$$\overset{1}{CH_3}.C_6H_4.\overset{3}{N}.CH_2.CH_2.\overset{1}{N}.C_6H_4.\overset{3}{CH_3}\ .$$
$$\qquad\quad COCl \qquad\qquad COCl$$

Hingegen zeigte sich das Aethylen-*o*-ditolyldiamin der Harnstoffbildung nicht zugänglich, während das Dichlorid auch hier leicht zu erhalten war. Dasselbe konnte durch Ueberführung in den Diäthylester:

$$\overset{1}{CH_3}.C_6H_4.\overset{2}{N}.CH_2.CH_2.\overset{1}{N}.C_6H_4.\overset{2}{CH_3}$$
$$\qquad\quad COOC_2H_5 \quad COOC_2H_5$$

charakterisirt werden. Dass dem Ausbleiben der Ringbildung hier eine auf den Orthosubstituenten zurückzuführende sterische Hinderung zu Grunde liegt, ist indessen nicht anzunehmen, da, wie früher gezeigt worden ist, auch beim Trimethylen-di-*p*-ditolyldiamin,

$$\overset{1}{CH_3}.C_6H_4.\overset{4}{NH}.CH_2.CH_2.CH_2.\overset{1}{NH}.C_6H_4.\overset{4}{CH_3}\ ,$$

nur die Bildung des Dichlorids zu beobachten ist[2]), während andererseits nach den Untersuchungen von Trapesonzjanz[3]) das unserer Verbindung ganz analog constituirte Propylen-di-*o*-tolyldiamin:

$$\overset{1}{CH_3}.C_6H_4.\overset{2}{NH}.CH(CH_3).CH_2.\overset{1}{NH}.C_6H_4.\overset{2}{CH_3}$$

mit Carbonylchlorid unter Harnstoffbildung reagirt.

Die Einwirkung von Carbonylchlorid auf Aethylen-*p*-ditolyldiamin ist von Michler und Keller[4]) untersucht worden, welche hierbei *s*-Aethylen-di-*p*-tolylharnstoff und ein zersetzliches Chlorid erhielten, welches sie nicht in reinem Zustande darstellen konnten, und von

---

[1]) Diese Berichte **20**, 784 [1887].
[2]) Scholtz, diese Besichte **32**, 2253 [1899].
[3]) Diese Berichte **25**, 3276 [1892]. [4]) Diese Berichte **14**, 2184 [1881].

dem sie angeben, dass es beim Erhitzen Ströme von Chlorkohlenoxyd entwickelte. Wir erhielten indessen neben dem Harnstoff ein durchaus beständiges Chlorid, für welches die Analyse die Zusammensetzung

$$CH_3.C_6H_4.\dot{N}.CH_2.CH_2.\dot{N}.C_6H_4.CH_3$$
$$\quad\quad COCl \quad\quad\quad COCl$$

ergab.

Experimentelles.

1. Einwirkung von Aldehyden auf Diamine.

Methylen-diphenyl-*o*-xylylendiamin,

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2.N.C_6H_5 \\ \\ CH_2.N.C_6H_5 \end{matrix} > CH_2 .$$

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Diphenyl-*o*-xylylendiamin[1]) bis zur beginnenden Trübung mit 40-procentiger wässriger Formaldehydlösung und erhitzt bis zum Sieden, so scheidet sich ein krystallinischer Körper ab, der, in Alkohol schwer löslich, aus diesem in farblosen Nadeln vom Schmp. 196° erhalten wird. Die Analyse zeigt, dass der Körper aus Diphenyl-*o*-xylylendiamin und Formaldehyd unter Wasseraustritt entstanden ist.

$C_{21}H_{20}N_2$. Ber. C 83.9, H 6.7, N 9.4.
Gef. » 83.9, » 6.8, » 9.6.

Di-*p*-tolyl-*o*-xylylendiamin, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2.\overset{1}{N}H.C_6H_4.\overset{4}{C}H_3 \\ CH_2.\underset{1}{N}H.C_6H_4.\underset{4}{C}H_3 \end{matrix}$.

Bei der Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf *p*-Toluidin ist früher von Scholtz die Entstehung von *p*-Tolyl-dihydroisoindol, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > N.C_6H_4.CH_3$, beobachtet worden[2]). Wir versuchten, ob sich nicht auch hier, wie bei der Einwirkung von Anilin auf auf *o*-Xylylenbromid, durch Anwendung eines grossen Ueberschusses von *p*-Toluidin, neben dem am Stickstoff substituirten Dihydroisoindol, das Xylylendiaminderivat gewinnen lässt. 5 g *o*-Xylylenbromid wurden mit 20 g *p*-Toluidin eine Stunde in alkoholischer Lösung gekocht und das Reactionsproduct in Wasser gegossen. Der hierbei ausfallende Krystallbrei bestand der Hauptmenge nach aus *p*-Tolyl-dihydroisoindol, doch hinterblieb beim Auflösen desselben in concentrirter Salzsäure ein hierin unlöslicher Körper, welcher das Di-*p*-tolyl-o-xylylen-

[1]) M. Scholtz, diese Berichte 31, 1708 Anm. [1898].
[2]) Diese Berichte 31, 422 [1898].

diamin darstellt. Dasselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen Blättchen, die bei 112° schmelzen.

$C_{22}H_{24}N_2$. Ber. C 83.5, H 7.6.
Gef. » 83.3, » 7.9.

Methylen-di-*p*-tolyl-*o*-xylylendiamin,

$$C_6H_4\begin{<}\overset{1}{N}.C_6H_4.\overset{4}{CH_3}\\ CH_2.\underset{1}{N}.C_6H_4.\underset{4}{CH_3}\end{>}CH_2.$$

Wird die alkoholische Lösung des Di-*p*-tolylxylylendiamins mit Formaldehydlösung versetzt und erwärmt, so beginnt alsbald Krystallausscheidung. Man erhält das Condensationsproduct aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 159—160°.

$C_{23}H_{24}N_2$. Ber. C 84.1, H 7.4.
Gef. » 84.2, » 7.6.

Das Di-*o*-tolyl-*o*-xylylendiamin, $C_6H_4\begin{<}\overset{1}{CH_2}.\overset{1}{NH}.C_6H_4.\overset{2}{CH_3}\\ CH_2.\underset{1}{NH}.C_6H_4.\underset{2}{CH_3}\end{>}$[1]),

hingegen reagirt unter denselben Bedingungen nicht mit Formaldehyd, und auch bei einem Wechsel der Versuchsbedingungen erhielten wir die Ausgangsbase stets unverändert wieder.

Di-*p*-tolyl-tetrahydroglyoxalin, $\begin{array}{l}\overset{1}{CH_2}.\overset{1}{N}.C_6H_4.\overset{4}{CH_3}\\ |\quad\quad\quad\quad\quad\quad\\ CH_2.\underset{1}{N}.C_6H_4.\underset{4}{CH_3}\end{array}>CH_2$.

Die drei Aethylenditolyldiamine,

$CH_3.C_6H_4.NH.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$,

sind sämmtlich schon bekannt. Wir gewannen dieselben nach der von Schiltow[2]) für die Orthoverbindung angegebenen Methode durch Erhitzen eines Gemisches von 2 Mol.-Gew. des betreffenden Toluidins mit 1 Mol.-Gew. trockner Soda und 1 Mol.-Gew. Aethylenbromid auf 140°. Wird das Aethylendi-*p*-tolyldiamin in Alkohol gelöst, Formaldehydlösung bis zur dauernden Trübung hinzugefügt und kurze Zeit erwärmt, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab. Dieselben sind in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, ebenso in Aether, leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig. Aus Alkohol erhält man farblose Tafeln vom Schmp. 176°.

$C_{17}H_{20}N_2$. Ber. C 80.9, H 8.0.
Gef. » 80.8, » 8.0.

[1]) Diese Berichte 31, 421 [1898].
[2]) Vgl. Bischoff und Nastvogel, diese Berichte 23, 2031 [1890].

Di-*m*-tolyl-tetrahydroglyoxalin.

Die Metaverbindung wird unter denselben Bedingungen aus Aethylendi-*m*-tolyldiamin und Formaldehyd gewonnen. Sie bildet farblose Prismen vom Schmp. 100—101°, ist leicht löslich in heissem Alkohol, in Benzol und Aceton, wenig löslich in kaltem Alkohol.

$C_{17}H_{20}N_2$. Ber. C 80.9, H 8.0.
Gef. » 81.1. » 8.1.

Auch das Aethylendi-*o*-tolyldiamin scheint mit Formaldehyd zu reagiren; doch war es nicht möglich, aus dem Reactionsproduct eine charakterisirbare Substanz zu isoliren. Man erhält ein in Alkohol völlig unlösliches, dunkles Oel, welches sich allen Versuchen der Reinigung widersetzt.

Aethylendixylyldiamin,

$(CH_3)_2C_6H_3.NH.CH_2.CH_2.NH.C_6H_3(CH_3)_2$.

Um auch das Verhalten eines zweiten Aethylenderivates mit zur Aminogruppe orthoständiger Methylgruppe gegen Formaldehyd zu prüfen, stellten wir durch Erwärmen von *as*.-*m*-Xylidin (2 Moleküle), trockner Soda und Aethylenbromid (1 Molekül) auf 140° das Aethylendixylyldiamin dar. Wir erhielten dasselbe in farblosen Nadeln, welche bei 71° schmolzen

$C_{18}H_{24}N_2$. Ber. C 80.5, H 9.0.
Gef. » 80.7, » 9.1.

Neben dieser Verbindung entstand hierbei auch in geringer Menge Dixylylpiperazin, $(CH_3)_2C_6H_3.N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>N.C_6H_3.(CH_3)_2$, welches in Alkohol erheblich schwerer löslich ist, als das Aethylendixylyldiamin und daher leicht von diesem getrennt werden kann. Es bildet farblose Blättchen vom Schmp. 150°[1]).

Eine Condensation zwischen Formaldehyd und Aethylendixylyldiamin liess sich nicht herbeiführen, vielmehr war das Resultat des Versuches hier dasselbe wie beim Aethylendi-*o*-tolyldiamin.

2-Methyl-1.3-di-*m*-tolyltetrahydroglyoxalin,

$$\begin{matrix}CH_2.N.C_6H_4.CH_3\\ |\quad\quad >CH.CH_3\\ CH_2.N.C_6H_4.CH_3\end{matrix}$$

Während es nicht immer gelingt, bei den besprochenen Condensationen den Formaldehyd durch seine Homologen zu ersetzen, reagirt

[1]) Nachdem wir die Untersuchung der Einwirkung von Xylidin auf Aethylenbromid abgeschlossen hatten, erschien die Arbeit von Senier und Goodwin (Proc. Chem. Soc. 16, 228 [1901]), in welcher die beiden obengenannten Verbindungen ebenfalls beschrieben sind. Der Schmelzpunkt des Aethylendixylyldiamins ist dort zu 74—75° angegeben, wir fanden denselben indessen nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 71°.

das Aethylendi-*m*-tolyldiamin mit Acetaldehyd unter denselben Bedingungen wie mit Formaldehyd. Das entstehende 2-Methyl-1.3-di-*m*-tolyltetrahydroglyoxalin ist aber nur von geringer Beständigkeit. Von Salzsäure wird es unter Aldehydentwickelung sofort zersetzt. Es bildet farblose Nadeln, die bei 88° schmelzen.

$C_{18}H_{22}N_2$. Ber. C 81.1, H 8.3.
Gef. » 81.0, » 8.4.

Wie schon im theoretischen Theil erwähnt wurde, gelingt es nicht, Trimethylen-di-*p*-tolyldiamin,

$$\overset{1}{C}H_3.C_6H_4.\overset{4}{N}H.CH_2.CH_2.CH_2.\overset{1}{N}H.C_6H_4.\overset{4}{C}H_3,$$

mit Formaldehyd zu condensiren[1]), während die Reaction beim Trimethylen-diphenyldiamin.

$$C_6H_5.NH.CH_2.CH_2.CH_2.NH.C_6H_5,$$

leicht eintritt[2]). Wir untersuchten nun das Verhalten dieser beiden Verbindungen gegen andere Aldehyde und konnten feststellen, dass sie nur gegenüber dem Formaldehyd eine verschiedene Reactionsfähigkeit besitzen, sich gegen die Homologen desselben aber völlig gleich verhalten. Acetaldehyd erwies sich zur Condensation als ungeeignet. Derselbe giebt mit beiden Diaminen ein leicht zersetzliches Oel, welches unter der Einwirkung von Salzsäure sofort Aldehyd abspaltet. Hingegen liefert Propionaldehyd mit jedem der beiden Diamine zwei beständige Verbindungen.

2-Aethyl-1.3-tolyl-hexahydropyrimidin,

$$\begin{array}{l} CH_2.\overset{1}{N}.C_6H_4.\overset{4}{C}H_3 \\ CH_2.CH.C_2H_5 \\ CH_2.N.C_6H_4.CH_3 \\ \quad 1 \qquad\quad 4 \end{array}$$

Giebt man zur alkoholischen Lösung des Trimethylen-di-*p*-tolyldiamins Propionaldehyd, so scheidet sich im Laufe mehrerer Stunden ein fester Bodensatz ab, welcher aus zwei Substanzen besteht, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Aether getrennt werden können. Die in Aether leicht lösliche Verbindung wird aus diesem Lösungsmittel durch Alkohol als ein nicht krystallisirendes, weisses Pulver vom Schmp. 98° ausgefällt. Auch in Benzol ist dasselbe leicht, in Alkohol sehr schwer löslich.

$C_{23}H_{30}N_2$. Ber. C 81.6, H 8.9.
Gef. » 82.0, » 9.4.

[1]) Bischoff, diese Berichte **31**, 3257 [1898] u. Scholtz, diese Berichte **32**, 2253 [1899].

[2]) Scholtz, loc. cit.

Die in Aether schwer lösliche Substanz wird aus Benzol in kurzen, farblosen Prismen erhalten, die bei 230° sich zu bräunen beginnen und bei 268° schmelzen. Wie die Analyse zeigt, hat die Verbindung dieselbe procentische Zusammensetzung, wie der bei 98° schmelzende ätherlösliche Theil des Reactionsproducts.

$C_{20}H_{26}N_2$. Ber. C 81.6, H 9.5, N 9.5.
Gef. » 81.3, » 9.0, » 9.4.

Die nach der Siedepunktsmethode in Benzollösung ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab bei Anwendung von 0.177 g Substanz in 17.40 g Benzol eine Siedepunktserhöhung von 0.041°. Unter Zugrundelegung der Constanten 26 für Benzol berechnet sich hiernach das Molekulargewicht auf 644. Demnach kann der Verbindung die Formel $(C_{20}H_{26}N_2)_2$ zugeschrieben werden, deren Molekulargewicht 588 beträgt.

Auch mit Trimethylendiphenyldiamin liefert Propionaldehyd zwei Verbindungen, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in Aether getrennt werden können, doch ist es uns nicht gelungen, dieselben völlig rein zu erhalten. Die in Aether leicht lösliche Substanz stellt ein amorphes Pulver dar, welches unscharf bei ca. 90° schmilzt, die schwer lösliche Verbindung lässt sich zwar aus Benzol umkrystallisiren und wird dann in mikroskopischen Prismen erhalten, die bei 250° schmelzen, doch zeigen beide Verbindungen bei der Analyse gegenüber der Formel $C_{18}H_{22}N_2$ stets einen um ca. 0.8 pCt. zu hohen Kohlenstoffgehalt.

2. Einwirkung von Carbonylchlorid auf Diamine.

Zur Prüfung des Verhaltens des Aethylen-di-*o*-tolyldiamins gegen Carbonylchlorid wurde die Lösung des Diamins in Benzol mit einer Lösung von Phosgen in Toluol versetzt. Es tritt hierbei sofort Erwärmung ein, während sich salzsaure Base abscheidet. Die von dieser abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Eindunsten einen krystallinischen Körper, der aus Alkohol in farblosen Nadeln erhalten wird, deren Schmelzpunkt bei 163° liegt. Die Verbindung ist chlorhaltig und stellt das Dichlorid der Di-*o*-tolyl-äthylendicarbaminsäure dar:

$$\overset{1}{C}H_3.C_6H_4.\overset{2}{N}(COCl).CH_2.CH_2.\overset{1}{N}(COCl).C_6H_4.\overset{2}{C}H_3$$

$C_{18}H_{18}N_2O_2Cl_2$. Ber. C 59.2, H 5.0, N 7.7.
Gef. » 59.4, » 5.2, » 7.6.

Ihrer Natur als Säurechlorid entsprechend, reagirt die Verbindung sehr leicht mit Natriumäthylat unter Bildung eines Esters. Wird das Chlorid in absolutem Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung der berechneten Menge Natriumäthylat versetzt, so tritt sofort

Abscheidung von Chlornatrium ein. Die hieraus abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Eindunsten ein Oel, welches beim Verreiben mit Wasser fest wird. In Alkohol ist die Verbindung sehr leicht löslich und wird aus demselben durch Ausfällen mit Wasser als farbloses Krystallpulver erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 79°. Wie die Analyse zeigt, hat ein Ersatz der beiden Chloratome durch zwei Aethoxylgruppen stattgefunden, sodass Di-*o*-tolyl-äthylendiurethan,

$$\begin{matrix} C_7H_7.N.CH_2.CH_2.N.C_7H_7 \\ COOC_2H_5 \quad\quad COOC_2H_5 \end{matrix}$$

entstanden ist.

Aethylen-di-*m*-tolylharnstoff,

$$CH_3^{(1)}.C_6H_4^{(3)}.N.CH_2.CH_2.N^{(1)}.C_6H_4^{(3)}.CH_3$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad CO$$

Während bei der Einwirkung von Carbonylchlorid auf Aethylen-di-*o*-tolyldiamin die Entstehung eines cyclischen Harnstoffderivats nicht beobachtet werden konnte, findet dieselbe bei Anwendung der *m*-Verbindung sehr leicht statt. Der Harnstoff bildet sich neben dem Chlorid und kann von diesem durch seine geringere Löslichkeit in Alkohol getrennt werden. Er bildet farblose, glänzende Blättchen, die bei 146° schmelzen.

$C_{17}H_{18}N_2O$. Ber. C 76.7, H 6.8.
Gef. » 77.1, » 7.3.

Neben dem Harnstoff entstand ein in Alkohol sehr leicht lösliches Chlorid, das aber seiner geringen Menge wegen nicht in völliger Reinheit erhalten werden konnte.

230. C. F. Cross und E. J. Bevan: Ueber die Cellulose-Xanthogensäure.

(Eingegangen am 4. Mai 1901.)

In der ersten Mittheilung[1]), welche wir über die Synthese des Natriumsalzes der Cellulose-Xanthogensäure veröffentlichten, stellten wir fest, dass die besten Bedingungen der Reaction die folgenden sind:

1. Umwandlung der Cellulose in eine Alkali-Cellulose in dem molekularen Verhältniss $C_6H_{10}O_5:2NaOH$, und
2. Behandlung des Productes mit Schwefelkohlenstoff in dem Verhältniss $C_6H_{10}O_5:2NaOH:CS_2$.

Hierbei ist die Menge des Alkalihydrates doppelt so gross wie die für ein Xanthogenat der Formel $NaS.CS.O.C_6H_9O_4$ erforder-

[1]) Diese Berichte 26, 1090 [1893].

liche gewählt worden. Das zweite Molekül Natriumhydroxyd schien mit dem Cellulose-Rest verbunden zu sein. Seine Function besteht zweifellos darin, die Cellulose zu hydratisiren oder partiell zu hydrolysiren. Es kann kaum zweifelhaft sein, dass in dem Kreislauf der Reactionen der Cellulose-Complex die hydrolysirte Form $C_6H_{10}O_5.H_2O$ besitzt, für welche wir $C_6H_{10}O_5.NaOH$ setzen können. Demnach wäre die Formel des in der primären Reaction entstandenen Xanthogenats in analoger Weise $NaS.CS.O.C_6H_9O_4.NaOH$ zu schreiben.

Hierfür einen directen Beweis zu erbringen, ist mit Rücksicht auf die Thatsache sehr schwierig, dass die Alkali-Cellulosen bei Gegenwart von Wasser sofort in erheblichem Umfange dissociirt werden. In der vorliegenden Mittheilung, in welcher wir über eine Reihe derartiger Cellulose-Derivate berichten wollen, beschreiben wir ein Xanthogenat der Formel $NaS.CS.O.C_{24}H_{39}O_{19}$, welches in Wasser unlöslich, jedoch in verdünnten Aetzalkalien ohne Schwierigkeit löslich ist. In diesem Körper besitzt demzufolge ein Theil der Hydroxylgruppen des Cellulose-Moleküls deutlich saure Eigenschaften. Es wäre hiernach anzunehmen, dass in den Xanthogenaten, die sich bei der ursprünglichen Reaction bilden, ein Theil des für die Reaction unzweifelhaft erforderlichen Alkalis mit dem Cellulose-Rest verbunden ist und mit diesem auch in Verbindung bleibt, wenn das Product gelöst wird, wobei es, wie oben erwähnt wurde, der Dissociation anheimfällt.

Ein weiterer zwingender Beweis für die innige Verbindung der NaOH-Gruppen mit den Cellulose-Hydroxylen der Alkali-Cellulosen ergiebt sich aus deren Verhalten gegen Benzoylchlorid. Das Monobenzoat, $C_6H_9O_4.O.COC_6H_5$, ist leicht als Hauptproduct der Reaction erhältlich, wenn die Reagentien in dem molekularen Verhältniss

$$C_6H_{10}O_5 : 2.0-2.5\,NaOH : 1.0-1.5\,C_6H_5.CO.Cl$$

zusammengebracht werden. Aus einer Faser-Cellulose (Baumwolle) erhielten wir 80—85 pCt. der theoretischen Ausbeute. Wichtig ist hierbei auch die Beobachtung, dass die faserige Structur des Materials nicht verändert wurde.

Bei der Darstellung der Dibenzoylverbindung weist die Reaction kein ähnliches ökonomisches Verhältniss auf, vielmehr müssen hier die Reagentien im Ueberschuss angewendet werden. Für andere Hydroxyderivate hat Skraup[1]) festgestellt, dass es zur Erzielung der Maximalbenzoylirung erforderlich ist, die Reagentien in dem Verhältniss

$$R.OH : 7\,NaOH : 5\,C_6H_5.CO.Cl$$

anzuwenden.

[1]) Wiener Monatshefte 10, 389.

Behandelt man die Baumwolle-Cellulose mit Natronlauge und Benzoylchlorid in diesem Mengenverhältniss, so entsteht in einer Menge von 90 pCt. der Theorie das Dibenzoat, $C_6H_8O_3(O.COC_6H_5)_2$. Die Bildung dieses höheren Esters ist von einer Zerstörung der Faser begleitet. Unter dem Mikroskop erkennt man das Rohproduct sofort als ein Gemisch; das in demselben vorhandene Monobenzoat hat die allgemeinen structurellen Kennzeichen der ursprünglichen Faser-Cellulose bewahrt, wobei allerdings die Einzelheiten der Mikrostructur sehr stark hervortreten; das Dibenzoat dagegen erscheint in Gestalt amorpher Massen.

Diese Thatsachen lassen keinen Zweifel mehr darüber, dass zwei Hydroxyl-Gruppen von dem Alkalihydrat in Reaction gebracht werden; und da die Entstehung einer Alkali-Cellulose die erste Etappe sowohl bei der Bildung der Benzoësäure-Ester wie auch des Natriumsalzes der Xanthogensäure ist, so erscheint die Annahme zulässig, dass auch in letzterem Fall zwei Hydroxylgruppen bei der Reaction betheiligt sind. Diese Schlussfolgerung steht im Einklang mit dem Verhältniss von Natriumhydroxyd zu Cellulose, welches wir schon früher als das Mindeste für Erzielung einer vollständigen Umwandlung der Cellulose in ein lösliches Product, d. h. $2\,NaOH : C_6H_{10}O_5$, ermittelt haben.

Wir wollen jetzt die specifisch charakteristische Gruppe der Xanthogensäuren, d. h. den Rest .CS.S einer näheren Betrachtung unterziehen, da dessen quantitative Menge eine kritische Definition des Cellulose-Moleküls zulässt. Unsere analytischen Untersuchungen der verschiedenen Reihen von Cellulose-Derivaten sind durch neuere Beobachtungen über die »Affinitäten« der sauren Gruppe vereinfacht worden. Die Alkalisalze der Cellulose werden weder von den Monocarboxylsäuren der Fettreihe, noch von hydroxycarboxylirten Säuren, z. B. Milchsäure, zerlegt. Andererseits zerlegen diese Säuren die sämmtlichen salzartigen Nebenproducte mit Leichtigkeit, welche sich sowohl bei der ursprünglichen Reaction als auch bei den Nebenprocessen bilden. Diese Nebenprocesse werden eingeleitet durch Umsetzung der .CS.S-Reste mit Alkalihydrat, wenn man die Lösung des Productes bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Zu der Zeit, als wir unsere erste Untersuchung veröffentlichten, kannten wir die Thatsache noch nicht, dass die Cellulose-Xanthogenate eine derartige Beständigkeit besitzen.

Will man die langsame Zunahme unserer Kenntnisse von den wahren Beziehungen der Cellulose-Derivate zu einander verstehen, so muss man sich der Thatsache erinnern, dass die Cellulose nicht nach demselben Schema untersucht werden kann, wie Kohlenstoffderivate von niedrigerem Molekulargewicht. Die Cellulose ist ein Complex, über dessen Ausdehnung wir noch nichts wissen; andererseits ist diesem Complex, mit welchem eine ganze Reihe von Operationen vor-

genommen werden können, ohne dass er sich wesentlich verändert, eine bemerkenswerthe Stabilität eigen. Diese Besonderheit der Cellulose-Chemie bringt die Nothwendigkeit mit sich, dass die quantitativen Verhältnisse der Reactionen stets controllirt werden müssen, was für die gewöhnlichen Probleme der Constitutionsaufklärung nicht erforderlich ist.

Bei unseren früheren Untersuchungen waren wir noch nicht in der Lage, alle für den Aufbau und Zerfall dieser Producte wesentlichen Factoren von einander zu scheiden. Infolge der unvollkommenen Controlle der Bedingungen, unter welchen sich die Reaction in der Masse vollzieht, erhielten wir ein Gemisch verschiedener Derivate. Die Lösungen waren aus Gründen, die jetzt aufgeklärt sind, von geringer Beständigkeit und erstarrten leicht zu Massen von hydratisirten Producten. Dieses Phänomen der »Reversion« ist in der Hauptsache eine freiwillige Zersetzung unter Zurückbildung von Cellulose(-Hydrat). Aber in den letzten Stadien der Reversion, welche die Gestalt einer schrittweisen Zersetzung resp. Abspaltung der charakteristischen .CS.S-Gruppen annehmen, wird die Eigenschaft der Unlöslichkeit in Wasser weit früher erworben als die Zersetzung vollständig geworden ist. Die Reversion in den unlöslichen Zustand wird durch Behandlung der ursprünglichen Lösung mit Säuren, z. B. Schwefelsäure, sehr beschleunigt; nach dieser Beobachtung schien es, dass das Ergebniss des Versuchs auf die Abscheidung der freien Cellulose-Xanthogensäure und deren schnellen Zerfall zurückzuführen wäre. In Wirklichkeit hatten wir es jedoch zu thun: 1. in den ursprünglichen Lösungen mit den Producten einer unvollständigen Synthese und demzufolge mit Gemischen von verschiedener Zusammensetzung, und 2. in den fest gewordenen oder revertirten Producten mit Gemischen von Cellulosehydraten und unlöslichen, hydratisirten Salzen der C_{24}-Cellulose-Xanthogensäure.

Ungeeignet waren ferner die Methoden, welche wir für die Befreiung der Cellulosederivate von überschüssigem Alkali und salzartigen Nebenproducten, d. h. Natriumcarbonat, Sulfocarbonaten und Sulfiden, verwertheten; wir benutzten nur neutrale, wasserentziehende Mittel, im Besonderen Alkohol und concentrirte Kochsalzlösungen. Da wir die Producte in gelatinöser Form erhielten, gestaltete sich der Process des Auswaschens zu einem äusserst langwierigen, und die Analysen der Substanzen konnten deshalb keine zufriedenstellenden Resultate geben, weil der Grad der Zerlegung, welche mit der Isolirung und Reinigung der Präparate verbunden war, ein unsicherer blieb.

Wir möchten diese Schwierigkeiten nicht in jeder Einzelheit besprechen, aber es erschien uns nothwendig, in allgemeineren Ausdrücken auf sie hinzuweisen, da die Arbeitsmethoden bei solchen

colloidalen Complexen von besonderer Art sind und sich nicht mit denen vergleichen lassen, welche bei der grossen Masse der Kohlenstoffverbindungen zum Ziele führen.

Im Folgenden sei ein Ueberblick über unsere verbesserten, experimentellen Methoden gegeben, welche sich auf die Beobachtung gründen, dass man eine Lösung von Cellulose-Xanthogenat mit überschüssiger Essigsäure behandeln darf, ohne befürchten zu müssen, dass das Alkali aus seiner Verbindung mit der .CS.S-Gruppe des Cellulosederivates herausgelöst wird. Das Alkali kann daher volumetrisch bestimmt werden durch Anwendung von Normalessigsäure in geringem Ueberschuss und Abscheiden des Cellulosederivates durch Zufügen einer gesättigten Kochsalzlösung. Der Niederschlag wird abfiltrirt und dann der Ueberschuss der Essigsäure im Filtrat durch Titration ermittelt. Das Gesammtalkali wird in einem andern Theil der Probe bestimmt durch Zufügen eines geringen Ueberschusses von Normalschwefelsäure, Kochen, um eine völlige Zersetzung zu sichern und die Cellulose zu dehydratisiren, und Zurücktitriren in der abgekühlten Flüssigkeit.

Durch diese zweite Titration ergiebt sich die Menge des Gesammtalkalis, während die erste Titration das als Carbonat, Sulfocarbonat u. s. w. vorhandene Alkali feststellt; die Differenz entspricht der mit der Cellulose-Säure verbundenen Menge Alkali. Bei genauen Untersuchungen kann Letztere durch eine directe Bestimmung des gefällten Xanthogenats controllirt werden. In diesem Falle wird der Niederschlag mit Salzlösung oder verdünntem Alkohol ausgewaschen, bis die Waschwässer neutral geworden sind; dann wird er in Wasser vertheilt und mit Normalschwefelsäure zerlegt, wie es oben für die nicht weiter gereinigte Lösung angegeben ist. Sowohl die in Wasser löslichen, als auch die in Wasser unlöslichen Xanthogenate werden von den »starken Säuren« sofort zerlegt.

Bei allen in Reihen durchgeführten Untersuchungen, bei welchen eine Originalprobe von Alkali-Cellulose oder Xanthogenat(-Lösung) den Gegenstand wiederholter Beobachtungen bildet, muss die Quantität des Gesammtalkalis und der Cellulose entweder bekannt sein oder ein für alle Male in einem aliquoten Theil bestimmt werden.

Durch einfaches Titriren, wie oben angegeben, lässt sich deshalb das Fortschreiten der Zersetzung des Cellulose-Derivates in der Lösung leicht verfolgen.

Ein zweites kritisches Verfahren, welches für die Constitutions-Bestimmung von Werth ist, gründet sich auf die Reaction der Alkali-Xanthogenate mit Jod, wobei sich ein Dioxysulfocarbonat bildet:

$$2\,CS\!<\!\begin{matrix}O.R\\S.Na\end{matrix} + J_2 = CS\!<\!\begin{matrix}O.R\\S\end{matrix}\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!\begin{matrix}R.O\\S\end{matrix}\!>\!CS + 2\,NaJ.$$

Aus dieser Gleichung ergiebt sich, dass das Jod in demselben molekularen Verhältniss wie die Säuren einwirkt. Bei den reinen Cellulose-Xanthogenaten sind deshalb die beim Titriren mit Normaljod und mit Normal-Säuren gewonnenen Zahlen identisch, und diese Identität ist ein sicheres Criterion der Reinheit.

Eine dritte erforderliche Bestimmung ist diejenige des Gesammtschwefels. Hierbei haben wir uns durchgängig der Oxydation mit überschüssigem Alkalihypochlorit bedient. Dieses Mittel verwandelt, wie Lindemann und Motten[1]) gezeigt haben, den Schwefel der Sulfocarbonate ganz allgemein quantitativ in Schwefelsäure. Die Bestimmung wurde vervollständigt durch das übliche gravimetrische Verfahren.

Bei den Xanthogenaten ist das Verhältniss des Schwefels zum Natrium, d. h. S_2:Na, ein Kriterion der Constitution. Nachdem das Natrium acidimetrisch bestimmt und das Resultat durch eine Titration mit Jod controllirt ist, ist es schliesslich noch erforderlich, das Verhältniss beider zur Cellulose zu ermitteln, welches sich ohne Weiteres durch eine quantitative Bestimmung der Cellulose nach den üblichen Verfahren feststellen lässt.

Untersucht man eine rohe Xanthogenatlösung, so ist die einzige directe Bestimmung, welche mit einer solchen vorgenommen werden kann, die acidimetrische Ermittelung derjenigen Alkalimenge, welche mit dem Cellulose-Derivat verbunden ist.

Bei der Ermittelung der molekularen Verhältnisse werden die löslichen Producte zuerst isolirt; der Process der Abscheidung und Reinigung lässt sich hier durch Zugabe von Essigsäure in geringem Ueberschuss sehr erheblich erleichtern. Das Cellulose-Derivat wird dann in irgend einer gewünschten Form gefällt.

Für die Zwecke der Analyse stellen wir uns entweder ein Häutchen von 0.2 mm Dicke her, oder wir sichern uns eine möglichst feine Vertheilung des Niederschlages durch Schütteln mit Alkohol oder Salzlösung.

Unter Benutzung dieser Methoden gelang es uns, bei einer ausgedehnteren analytischen Untersuchung folgende Ergebnisse zu erzielen:

Das Verhältniss von Natrium resp. Alkalimetall zu Schwefel entsprach in den isolirten Producten durchgängig dem der typischen Formel $CS{<}^{O.R}_{O.Na}$.

Das Verhältniss der beiden zur Cellulose war immer angenähert gleich dem für ein Multiplum des Molekular-Complexes $C_6H_{10}O_5$ erforderten. Hierbei sind jedoch 3 Stadien zu unterscheiden:

[1]) Bull. Acad. Roy. Belg. [3] 23, 827.

a) In dem Originalproduct der Reaction scheint der Cellulose-Complex der Reihe C_6 anzugehören. Das Natriumxanthogenat dieser Formel wird jedoch von neutralen dehydratisirenden Mitteln, selbst nach dem Ansäuern, nicht gefällt.

b) Das C_{12}-Xanthogenat ist der charakteristische Bestandtheil der Lösung (Viscose) nach 24-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist einige Tage haltbar und lässt sich leicht in reiner Form abscheiden. Die folgenden analytischen Werthe dürfen als typisch gelten:

NaOH: Acidimetrische Bestimmung	29.0 ccm $^n/_{10}$	} 0.116 NaOH.
Na: Jodometrische Bestimmung	29.1 ccm $^n/_{10}$	
Schwefel: Bestimmung durch Oxydation mit NaOCl	0.1697,	
Cellulose	0.8350.	

Berechnet auf:

	Cellulose:	ein C_{12}-Xanthogenat:
Schwefel . .	20.3 pCt.	19.8 pCt.
Natrium . .	7.9 »	7.1 »

c) Das C_{24}-Xanthogenat ist charakteristisch für die Viscose in jenem Stadium, in welchem sie sich dem Festwerden nähert. Da es in Wasser unlöslich ist, lässt es sich durch einfaches Ansäuern und Auswaschen leicht isoliren. Folgende Analysenzahlen sind typisch:

NaOH	11.5 ccm $^n/_{10}$.
Schwefel	0.0635.
Cellulose	0.727.

Berechnet auf:

	Cellulose:	ein C_{24}-Xanthogenat:
Schwefel. . .	8.7 pCt.	9.8 pCt.
Natrium . . .	3.6 »	3.5 »

Die Bestimmtheit der molekularen Verhältnisse ist ein Charakteristicum der einzelnen Reihen. Auf der anderen Seite ist die Geschichte der progressiven Zersetzung des Xanthogenats gleichzeitig eine Geschichte des progressiven Wiederaufbaus der Cellulose-Moleküle.

Während wir aus den gefundenen Zahlen nicht den Schluss ziehen dürfen, dass in der Masse des Reactionsproductes sich plötzliche Umwandlungen vollziehen, gewinnt es den Anschein, als ob die Isolirung der möglicherweise intermediär gebildeten Derivate unmöglich gemacht wird durch die Processe, welche die Isolirung der Substanzen begleiten. Immerhin sind die Derivate mit 12 und 24 Kohlenstoffatomen gut zu unterscheidende und relativ beständige Zwischenstufen.

Diese Resultate sind überdies völlig bestätigt worden durch die Analyse der entsprechenden unlöslichen Dioxysulfocarbonate, welche sich, wie oben erwähnt wurde, bei der Einwirkung des Jodes auf die Xanthogenate bilden.

In dieser Abhandlung haben wir unsere Resultate nur in allgemeiner Form mitgetheilt und auch die Beibringung einer grösseren Zahl analytischer Daten, welche wir aufgesammelt haben, vermieden. Da diese ein mehr specielles Interesse haben im Zusammenhang mit der technischen Verwerthung des Productes, so sollen sie an einem anderen Ort veröffentlicht werden.

Zum Schluss sei uns gestattet, auch an dieser Stelle unserem Freunde, Hrn. J. F. Briggs, für seine Mitwirkung bei dieser Untersuchung unseren Dank abzustatten.

231. A. Bach: Ueber die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf trocknes Kaliumpersulfat.

(Eingegangen am 14. Mai 1901.)

In einer früheren Mittheilung[1]) wurde bewiesen, dass bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Kaliumpersulfat eine Flüssigkeit entsteht, welche mit trocknem Permanganat bezw. Permangansäureanhydrid in schwefelsaurer Lösung energisch unter gegenseitiger Zersetzung und Sauerstoffentwickelung reagirt. Gleichzeitiges Titriren mit Permangananhydridlösung von bekanntem Gehalt an disponiblem Sauerstoff und Messen des in Freiheit gesetzten Sauerstoffs ergaben, dass dabei 1. der sämmtliche, in dem angewendeten Persulfat enthaltene active Sauerstoff als Gas in dem Messrohr auftritt, und 2. die entwickelte Sauerstoffmenge die nach dem Verhältniss $Mn_2O_7 : 5O_{act.}$ berechnete um etwa $^1/_3$ übertrifft:

Berechnete Sauerstoffmenge : Gefunde Sauerstoffmenge = 1 : 1.33.

Wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, konnte der beobachtete Sauerstoffüberschuss von einer etwaigen katalytischen Zersetzung der entstandenen Persäure nicht herrühren: unter den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen findet überhaupt keine merkbare Katalyse derselben statt. Es wurde daher angenommen, dass in der zuerst entstandenen Ueberschwefelsäure (Peroxydschwefelsäure) in Folge der hohen Concentration ein Condensationsvorgang sich abspielt, indem 3 Moleküle der Persäure zu einer Verbindung zusammentreten, welche dem Schöne'schen Salz ($K_2O_2, 2H_2O_2$) und dem Kaliumtetroxyd analog ist und wie diese einen Sauerstoffdreiring (oder Kette) mit nur einem activen Sauerstoffatom enthält. Unter dem Einfluss von wasserhaltiger Schwefelsäure sollte diese höhere Persäure eine Hydrolyse erleiden unter Schwefelsäureabspaltung und theilweisem Zerfall in einfache Moleküle der in dem Caro'schen Reagens von Baeyer und Villiger aufgefundenen und näher untersuchten Sulfomonopersäure.

[1]) Diese Berichte 33, 3111 [1900].

Da die Anwesenheit von Wasser auf die Art und Weise des Zerfalls der hypothetischen höheren Persäure nicht ohne Einfluss sein dürfte, so schien es mir wünschenswerth, die Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumpersulfat auch bei Wasserausschluss zu untersuchen mit der Aussicht, dabei zu einem Product zu gelangen, welches mit Permangananhydrid etwa die zweifache theoretische Sauerstoffmenge entwickeln würde.

Die Versuche wurden folgendermaassen ausgeführt:

Die angewendete wasserfreie Schwefelsäure wurde bereitet, indem zu der reinen, concentrirten Schwefelsäure des Handels, welche bekanntlich 1—2 pCt. Wasser enthält, die berechnete Menge rauchender Schwefelsäure zugesetzt wurde. Von dem im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrten Kaliumpersulfat wurden für jeden Versuch je 0.4 g genau abgewogen, in dem sorgfältig getrockneten Zersetzungsgefäss des früher[1]) beschriebenen Apparates mit 2—3 ccm der wasserfreien Schwefelsäure versetzt und das Gefäss mit dem Messapparat verbunden. Letzterer wurde anstatt mit Wasser mit trocknem Quecksilber beschickt. Nach 20—60 Minuten langem Stehen unter häufigem Umschütteln wurde der Inhalt des Zersetzungsgefässes mit Permangananhydridlösung in der früher angegebenen Weise titrirt und das entweichende Gas aufgefangen. Nach Abzug des Volums der zugesetzten Permanganlösung und unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand wurde die Volumvermehrung in dem Messrohr als trockner Sauerstoff angesehen. Die Permangananhydridlösung wurde durch Auflösen von 1 g fein zerriebenem, trocknem Permanganat in 100 ccm wasserfreier Schwefelsäure dargestellt. Der Gehalt dieser Lösung an disponiblem Sauerstoff wurde durch Titriren mit Mohr'schem Salz festgestellt. Der Gehalt des Kaliumpersulfats an activem Sauerstoff wurde mittels einer heissen Lösung des Mohr'schen Salzes bestimmt.

In folgender Tabelle sind die erhaltenen Resultate angegeben:

Titer der Permangananhydridlösung : 1 ccm = 0.002645 g O.

	Angewendetes Persulfat	Verbrauchte Permanganlösung	Temperatur	Barometerstand	Entwickelter Sauerstoff
1.	Je 0.4 g	5.0 ccm	10°	728	26.4 ccm
2.	mit 0.02214 g	5.1 »	»	»	26.7 »
3.	activem	4.9 »	»	»	26.2 »
4.	Sauerstoff	5.0 »	»	»	26.4 »
		Mittel: 5.0 ccm			26.45 ccm
Entwickelter Sauerstoff auf 0° und 760 mm reducirt					24.25 »
Nach dem Verhältniss Mn_2O_7 : 5 O act. berechnetes Sauerstoffvolum					18.38 »
				Sauerstoffüberschuss:	5.87 ccm

Berechnetes Sauerstoffvolum : Gefundenes Sauerstoffvolum = 1 : 1.31.

[1]) Diese Berichte 33, 1507 [1900].

Auch hier wurde der sämmtliche, in dem angewendeten Persulfat vorhanden gewesene, active Sauerstoff in Freiheit gesetzt.

Unter der Annahme, dass der gefundene Sauerstoffüberschuss einer höheren Persäure angehört und jedes überschüssige Sauerstoffmolekül mit je einem activen Sauerstoffatom zu einem ozonartigen Dreiring verbunden ist, lässt sich berechnen, das etwa $^5/_8$ des im Persulfat enthaltenen activen Sauerstoffs in eine höhere Persäure und $^3/_8$ in eine einfache Persäure verwandelt wurden.

Diese Ergebnisse sind im Wesentlichen den mit wasserhaltiger Schwefelsäure erzielten ähnlich. Die Anwesenheit von Wasser — natürlich nur bei der hier in Betracht kommenden Versuchsdauer und Wassermenge — scheint daher merkwürdiger Weise keinen Einfluss auf das Entstehen und den Zerfall der mit Permangansäureanhydrid reagirenden Persäure auszuüben.

Im Zusammenhang mit diesem Ergebniss soll die völlig unerwartete Thatsache erwähnt werden, dass das Einwirkungsproduct von wasserfreier Schwefelsäure auf trocknes Kaliumpersulfat mit Titansäure (in wasserfreier Schwefelsäure gelöst) die bekannte Hydroperoxydreaction giebt. Wird nämlich trocknes Kaliumpersulfat mit trockner Titansäure verrieben und wasserfreie Schwefelsäure zugesetzt, so nimmt die teigige Masse sofort eine braungelbe Färbung an.

Da die Peroxydschwefelsäure selbst mit Titansäure nicht reagirt und von einer Hydrolyse der Persäure zu Hydroperoxyd und Schwefelsäure hier keine Rede sein kann, so drängt sich der Schluss auf, dass bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Kaliumpersulfat ein Product entsteht, welches sich gegen Permangansäure und Titansäure wie Hydroperoxyd verhält. Dieses Verhalten ist umsomehr bemerkenswerth, als das unter Eiskühlung mit Wasser verdünnte Product die Titansäurereaction nicht mehr zeigt und auf Permanganat nur langsam einwirkt. Nach den bisherigen Erfahrungen hätte man gerade ein umgekehrtes Verhalten erwarten sollen.

Jedenfalls ist die obige Beobachtung mit der Annahme der Entstehung und des darauf folgenden theilweisen Zerfalls einer höheren Persäure vereinbar.

Ob nun der Zerfall der Persäure wirklich nur ein theilweiser ist, d. h. ob das verdünnte Reactionsproduct — das bekannte Caro'sche Reagens — noch Moleküle der höheren Persäure bezw. deren Derivate enthält, soll durch weitere Versuche festgestellt werden.

Genf. Privatlaboratorium.

282. Eduard Buchner und Rudolf Rapp: Alkoholische Gährung ohne Hefezellen.

[10. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 22. April von Hrn. E. Buchner.)

Im Folgenden sind Versuche über die Haltbarkeit von getrocknetem Hefepresssaft, über den Einfluss verschiedener Salzzusätze auf die Gährkraft, über die Einwirkung von Nitriten, sowie endlich über Glycerin- und Bernsteinsäure-Bildung bei der zellenfreien Gährung zusammengestellt. Wie unsere früheren gemeinsamen Arbeiten[1]), wurden auch diese im hygienischen Institut der Universität München ausgeführt; als Hefematerial diente wieder die von A. Schroder, München, Landwehrstrasse 45, unter dem Namen »Presshefe« in den Handel gebrachte Abfallhefe Münchener untergähriger Brauereien (jedoch vor dem üblichen Kartoffelstärkezusatz).

Verändert sich der getrocknete Presssaft beim Lagern?

In der 8. Mittheilung wurde berichtet, dass im Vacuum eingedampfter und sehr sorgfältig über Schwefelsäure getrockneter Presssaft ohne Einbusse an Gährkraft 1 und 2 Monate aufbewahrt werden kann. Mit demselben Präparat ist nun nach 5, 7, 9½ und 12 Monate langem Lagern in einem Stöpselglas abermals keine wesentliche Abnahme der Gährkraft nachzuweisen gewesen; die geringen Schwankungen in den Kohlendioxydzahlen der folgenden Tabelle dürften wahrscheinlich allein auf die kleinen Differenzen in den Versuchstemperaturen zurückzuführen sein.

Tabelle XLII.

Je 3 g getrockneter Presssaft + 18 ccm Wasser + 8 g Rohrzucker + 0.2 ccm Toluol.

No.	getrockneter Presssaft wieder aufgelöst	Temperatur	Kohlendioxyd in g nach Stunden						
			16	24	40	64	88	120	168 mit Kohlendioxydverdrängung
188	sofort nach Herstellung . . .	16 – 17°	0.31	0.47	0.80	1.25	1.59	1.75	1.91
279	nach 5 Monaten	16 – 17°	0.36	0.56	0.86	1.33	1.69	1.91	2.19
280	nach 7 Monaten	17 – 18°	0.45	0.66	1.02	1.42	1.58	1.66	1.76
281	nach 9½ Monaten	16 – 17°	0.42	—	0.95	1.47	1.66	1.81	2.03
282	nach 12 Monaten	15 – 16°	0.25	—	0.65	1.02	1.37	1.63	1.87

[1]) Diese Berichte 30, 117, 1110, 2668 [1897]; 31, 209, 1084, 1090, 1531 [1898]; 32, 127, 2086 [1899].

Wirkung von Salzzusätzen auf die Gährkraft.

Geringe Zusätze von neutral reagirenden Elektrolyten haben oft einen sehr störenden Einfluss auf die Enzyme; insbesondere schädigt Calciumchlorid die Diastase des Malzes[1]) und die Invertase[2]) (hier im Gegensatz zu Baryumchlorid) ausserordentlich. Ganz analog beeinflussen manche Salzzusätze das wirksame Agens des frischen Hefepresssaftes in hohem Grade. Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich, stört Zusatz von 1 pCt. Natrium- oder Ammonium-Chlorid, welche unter sich gleich stark wirken, die Gährkraft zwar wenig, aber doch deutlich (Versuche No. 299, 301, 308); viel schädlicher wirken die Sulfate des Natriums, Ammoniums, Magnesiums[3]) und Natriumnitrat (303—306), welche in 1-procentiger Lösung ungefähr ebenso hindern wie Gaben von 2 pCt. Natrium- und Ammonium-Chlorid (300, 302). Noch grössere Störung verursacht Zusatz von 1 pCt. Calciumchlorid (293, 310) und besonders von 2 pCt. dieses Körpers (294), wogegen 1 pCt. Baryumchlorid kaum einen Einfluss (295, 311), 2 pCt. davon nur einen mässig schädigenden Einfluss (296) ausüben. Dass Baryumchlorid nur eine verhältnissmässig schwache Wirkung besitzt, mag zum Theil auch durch sein hohes Molekulargewicht bezw. die relativ geringe Zahl von Molekeln in einer 1-procentigen Lösung verursacht sein; Aehnliches dürfte von Borax gelten (309). Diese Beobachtungen sind für Rohr- und Trauben-Zucker zutreffend; ob auch für andere als die gewählten hohen Concentrationen des Kohlenhydrats, andere Temperaturen u. s. w., bleibt fraglich. Ueber den Einfluss des Gegentheiles von Salzzusätzen zum Hefepresssaft, nämlich der Verdünnung desselben mit destillirtem Wasser auf die Gährkraft hat der Eine von uns kürzlich einige Versuche anderwärts veröffentlicht[4]).

In welcher Weise der Zusatz von Elektrolyten auf die Enzyme wirkt, darüber sind dankenswerthe Anhaltspunkte durch G. Bredig und Müller von Berneck gefunden, welche zeigten, dass die Wasserbildung aus Knallgas[5]) und die Zerlegung von Hydroperoxyd[6]) (Wasser-

---

[1]) Duclaux, Traité de Microbiologie, Paris 1899, II, 491.

[2]) Ebenda II, 373.

[3]) Bei Studien über die Selbstgährung der Hefe hat C. J. Lintner, Centralbl. für Bacteriologie II. Abth. 5, 798 [1899] dagegen einen fördernden Einfluss von Magnesiumsulfatzusätzen nachgewiesen; bei jenen Versuchen handelt es sich aber um die Wirkung des Salzes nicht nur auf die Zymase, sondern insbesondere auf den die osmotischen Vorgänge bezw. die Plasmolyse regelnden Plasmaschlauch der lebenden Hefezelle.

[4]) Wochenschrift für Brauerei 18, 200 [1901].

[5]) Zeitschr. für physikal. Chem. 31, 268 [1899].

[6]) Ebenda 31, 352 [1899]; ferner Physikal. Zeitschr. 2, 7 [1900] und Bredig, anorganische Fermente, Leipzig 1901, 84.

stoffsuperoxyd) durch colloïdale Platinflüssigkeit bei Salzzusätzen vermindert wird; es handelt sich dabei wahrscheinlich um Aenderung des colloïdalen Zustandes, und Aehnliches dürfte für die Wirkung der Elektrolyte auf die organischen Enzyme gelten, deren Lösungen auch als heterogene Suspensionen äusserst feiner Theilchen unter der Grösse der Lichtwellen zu betrachten sind.

Tabelle XLIII.

Je 20 ccm Presssaft + 8 g Rohr- bezw. Trauben-Zucker + 0.2 ccm Toluol. 15—17°.

No.	Zuckerart	Salzzusatz			Kohlendioxyd in g nach Stunden			
			pCt.	in g wasserfrei	16	40	64	88
283	Saccharose	Natriumchlorid	1.4	0.4	0.16	0.39	0.60	—
284	»	Borax	1.4	0.4	0.07	0.17	0.25	—
285	»	Calciumchlorid	0.7	0.2	0.14	0.42	0.62	—
286	»	»	1.4	0.4	0.03	0.13	0.21	—
287	»	»	2.8	0.8	0.01	0.03	0.04	—
207	»	Ohne Zusatz	—	—	0.25	0.67	0.99	—
288	Saccharose	Natriumchlorid	1.4	0.4	0.18	0.45	0.67	—
289	»	Borax	1.4	0.4	0.08	0.22	0.34	—
290	»	Calciumchlorid	1.4	0.4	0.00	0.05	0.06	—
291	»	Baryumchlorid	1.8	0.5	0.17	0.44	0.63	—
292	»	Ohne Zusatz	—	—	0.26	0.67	0.96	—
293	Saccharose	Calciumchlorid	1	0.3	0.04	0.07	0.12	0.17
294	»	»	2	0.6	0	0	0	0
295	»	Baryumchlorid	1	0.3	0.18	0.38	0.50	0.55
296	»	»	2	0.6	0.16	0.31	0.39	0.45
297	»	Ohne Zusatz	—	—	0.13	0.32	0.45	0.53
298	Saccharose	Natriumchlorid	0.5	0.15	0.43	1.01	1.43	1.61
299	»	»	1	0.3	0.33	0.77	1.12	1.25
300	»	»	2	0.6	0.18	0.45	0.75	0.88
301	»	Ammoniumchlorid	1	0.3	0.33	0.75	1.03	1.21
302	»	»	2	0.6	0.16	0.13	0.73	0.87
303	»	Ammoniumsulfat	1	0.3	0,18	0.42	0.71	0.86
304	»	Natriumsulfat	1	0.3	0.16	0.37	0.62	0.79
305	»	Natriumnitrat	1	0.3	0.19	0,48	0.75	0.89
306	»	Magnesiumsulfat	1	0.3	0.21	0.45	0.67	0.80
307	»	Ohne Zusatz	—	—	0.36	0.88	1.33	1.57
308	Glucose	Natriumchlorid	1	0.3	0.33	0.73	1.06	1.19
309	»	Borax	1	0.3	0.22	0.54	0.80	0.92
310	»	Calciumchlorid	1	0.3	0.11	0.33	0.55	0.66
311	»	Baryumchlorid	1	0.3	0.41	0.94	1.29	1.40
312	»	Ohne Zusatz	—	—	0.33	0.84	1.29	1.56

Hefepresssaft und Nitrite.

Versetzt man frischen Hefepresssaft mit salpetrigsauren Salzen, so tritt eine beträchtliche Stickstoffentwickelung[1]) ein. 20 ccm Saft lieferten auf Zusatz von 1 g Natriumnitrit innerhalb vier Tagen bei Zimmertemperatur 75 ccm über Natronlauge aufgefangenes Gas, welches sich als reiner Stickstoff erwies.

Das Auftreten von solchem durch Einwirkung von Nitriten auf die Aminosäuren und vielleicht andere Aminoverbindungen des schwach sauren Hefepresssaftes hat nichts Auffälliges an sich. Seit Béchamp und Schützenberger ist bekannt, dass im wässrigen Hefeauszug Tyrosin, Leucin u. s. w. zu finden sind; dieselben Aminosäuren entstehen nach M. Hahn und Geret[2]) auch in Folge der bei längerem Stehen des Presssaftes eintretenden Selbstverdauung. Es liegt die Vermuthung nahe, dass auf ähnlichen Vorgängen, d. h. auf Einwirkung von Nitriten auf Aminoverbindungen aus der Körpersubstanz von Mikroorganismen theilweise die Verluste an Stickstoff beruhen, welche der Dünger zum Schaden der Landwirthschaft manchmal erleidet[3]).

Glycerin- und Bernsteinsäure-Bildung.

Bei der alkoholischen Gährung des Zuckers durch lebende Sprosshefe erscheinen 2.5—3.6 pCt. vom Zuckergewicht als Glycerin, 0.5—0.7 pCt. als Bernsteinsäure wieder. Obwohl Pasteur, dem wir diese Angaben verdanken[4]), das gleichmässige Auftreten jener Nebenproducte der Gährung innerhalb obiger Grenzen im Allgemeinen betont[5]), findet sich doch auch der Hinweis, dass manchmal Ausnahmen auftreten; ein sehr langsamer Verlauf der Gährung soll Glycerin- und Bernsteinsäure-Bildung begünstigen[6]). Inzwischen ist eine Abhängigkeit des Entstehens der Nebenproducte von der Heferasse, Temperatur, Lüftung, Nährstoffanwesenheit, Zuckerart, Schnelligkeit und Phase des Gährungsvorganges u. s. w. durch Untersuchungen von Mach und Portele, Borgmann, Amthor, Effront, Hilger (mit Thylmann, Rau, Straub), Wortmann, Laborde u. A. festgestellt worden[7]).

---

[1]) Dieselbe Beobachtung hat nach uns A. Wroblewski, Centralbl. f. Physiol. 13, 284 [1899] gemacht.

[2]) Diese Berichte 31, 200, 202 [1898], Zeitschr. für Biologie 40, 117, [1900].

[3]) Vgl. G. Marpmann, Centralbl. für Bacteriologie, II. Abth., 5, 67 [1899].

[4]) Annales de Chimie et de Physique [3] 58, 355, 362, [1860].

[5]) Ebenda 362, 359. [6]) Ebenda 363.

[7]) Weitere Literatur s. a. C. Oppenheimer, die Fermente, Leipzig 1900, S. 253.

Während Pasteur der Ansicht war, dass Glycerin und Bernsteinsäure »constante Producte der Gährung« seien, »mit der gleichen Berechtigung wie der Alkohol und die Kohlensäure« d. h. also Nebenproducte beim Zerfall des Zuckers[1]), eine Anschauung, der sich C. Nägeli[2]) und Sachs anschlossen, hat Müller-Thurgau zuerst auf Grund der Schwankungen in den Glycerin- und Bernsteinsäure-Mengen vermuthet, dass diese Substanzen überhaupt nicht direct beim Zerfall des Zuckers entstehen, demnach keine eigentlichen Gährproducte, sondern Stoffwechselproducte der Hefezellen sind und sich zur Menge des vergohrenen Zuckers bezw. des gebildeten Alkohols in gar keinem bestimmten Verhältniss befinden[3]). Durch Versuche von Julius Wortmann, welche ergaben, dass schwach und kräftig vergährende Hefen aus dem gleichen Traubensaft, neben wenig bezw. viel Alkohol, unter Umständen die gleiche Menge Glycerin liefern[4]), wurde diese Ansicht sehr wahrscheinlich gemacht. Auch Laborde discutirt die auf dasselbe hinauslaufende Annahme, das Glycerin sei ein Rückstand des Zuckers, der zum Aufbau der Hefezellen verwendet wurde[5]).

Eine Untersuchung über die Bildung von Glycerin und Bernsteinsäure bei der zellenfreien Gährung konnte Entscheidung bringen, da Störungen der Resultate durch die Assimilationsvorgänge der lebenden Zellen *dabei ausgeschlossen sind*[6]). Eine Reihe von experimentellen Schwierigkeiten war aber zu überwinden. Pasteur hatte meistens nur Spuren von Hefe in mit wenig Nährsalzen versetzte Zuckerlösungen zur Aussaat gebracht; nach Vergährung des Kohlenhydrats blieben ausser Alkohol fast keine die Glycerin- und Bernsteinsäure-Bestimmung erschwerenden Beimengungen zurück. Da die Nebenproducte überhaupt nur in geringer Menge entstehen, mussten bei der zellenfreien Gährung 100 g Zucker vergohren werden; hierzu waren aber 1250 ccm Presssaft nöthig (entsprechend ca. 2400 g Hefe), mit einem Trockenrückstand von etwa 160 g, aus welchem dann schliesslich die geringen Mengen von Glycerin und Bernsteinsäure ausgezogen werden mussten. Um den Versuch innerhalb eines Tages bei vollständiger Vergährung des Zuckers beenden zu können, be-

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 58, 356 [1860].

[2]) Theorie der Gährung, München 1876, 16.

[3]) 10. Generalversammlung des Weinbauvereines, Geisenheim 1884.

[4]) Vergl.: Vorkommen und Wirkung lebender Organismen in fertigen Weinen. Berlin, Parey, 1898, S. 81 (Sonderabdruck aus Thiel's Landwirthschaftliche Jahrbücher 1898).

[5]) Chem. Centralbl. 70 (1899, II), 673.

[6]) Darauf hat Duclaux, Annales Pasteur 11, 349 [1897], bereits hingewiesen. Vgl. auch J. Effront, les Enzymes, Paris 1899, S. 322.

nutzten wir eine Temperatur von 23° und setzten 2 pCt. arsenige Säure (25 g Arsentrioxyd gelöst mit 17.5 g Kaliumcarbonat zu Kaliummetarsenit) zu, wodurch erfahrungsgemäss die Intensität des Gährungsvorganges beschleunigt wird. Durch die Untersuchungen von H. Abeles[1]) und unsere eigenen[2]) weiss man, dass ein derartiger Arsenitzusatz in diesem Falle keine vollständige Antisepsis verbürgt; wir haben daher bei Unterbrechung des Versuches viermal je 0.5 ccm der Flüssigkeit in sterile Würzeagarplatten zur Aussaat gebracht und in der That die Anwesenheit von durchschnittlich 25 lebenden Hefezellen in 1 ccm oder von ungefähr 30000 im Ganzen constatiren können; die Gegenwart derselben wird die Resultate natürlich etwas beeinflusst haben. Der Zusatz eines anderen Antisepticums, wie z. B. von Toluol oder Chloroform, unterblieb deshalb, damit die Menge des gebildeten Alkohols am Schlusse direct ermittelt werden konnte. Zur Glycerinbestimmung kam die von Soxhlet-Graf Törring[3]) empfohlene Vacuumdestillation, combinirt mit der Diez-Baumann'schen Ueberführung in Di- und Tri-Benzoat[4]), zur Anwendung. Wegen der grossen Menge der sonstigen anwesenden Stoffe war es geboten, bei einem Controllversuch durch künstlichen Glycerinzusatz zu Hefepresssaft zu ermitteln, wie sich diese Methoden im vorliegenden Fall eignen; zu allererst aber haben wir uns überzeugt, dass sie bei rein wässrigen Glycerinlösungen gute Resultate geben. Aehnliches galt für die Bestimmung der Bernsteinsäure, welche unter gewissen Abänderungen nach Straub, Rau und Hilger[5]) als Silbersalz gewogen wurde, einem Verfahren, das uns probeweise bei einer wässrigen Bernsteinsäurelösung richtige Zahlen gab; auch hier erfolgte sodann bei einem Controllversuch direct Zusatz von Bernsteinsäure zu Hefepresssaft und Bestimmung derselben. Selbstverständlich war es ausserdem noch nöthig, die im angewandten Hefepresssaft von vornherein vorhandene Menge von Glycerin und Bernsteinsäure durch einen Vorversuch zu ermitteln.

1. Vorversuch. Gehalt des Hefepresssaftes: In 1250 ccm frischem Hefepresssaft wurden gefunden: 6.6 g Alkohol; 1.2 g Glycerin (gewogen als Di- und Tri-Benzoat); 0.2 g Bernsteinsäure, Silbersalz, das nachweislich noch mit Silberchlorid, etwas Silber und Spuren von Silberphosphat verunreinigt war).

2. Controllversuch mit directem Zusatz. Zu 1250 ccm frischem Hefepresssaft wurden gegeben: 3.4 g Glycerin und 0.7 g Bernsteinsäure. Gefunden bei der Bestimmung: 4.3 g Glycerin und 0.7 g Bernsteinsäure (gewogen als Silbersalz, das wie bei 1. verunreinigt war).

---

[1]) Diese Berichte 31, 2262 [1898]. [2]) Ebenda 32, 133 [1899].
[3]) Zeitschr. für analyt. Chem. 28, 363 [1889].
[4]) Zeitschr. für physiolog. Chem. 11, 472 [1887].
[5]) Forschungsberichte 2, 383 [1895]; Archiv für Hygiene 14, 225.

3. Hauptversuch: Zu 1250 ccm frischem Hefepresssaft wurden 100 g Rohrzucker und 2 pCt. arsenige Säure (als Kaliummetarsenit) gesetzt. Nach Beendigung der Kohlendioxydentwickelung, nach 22 Stdn. bei 23°, wurden gefunden: 57.0 g Alkohol, 1.7 g Glycerin, 0.5 g Bernsteinsäure (gewogen als Silbersalz, das wie oben verunreinigt war).

Die eigentlichen Resultate ergeben sich bei Subtraction der Zahlen des Vorversuches von denen des Controllversuches und denen des Hauptversuches, wobei, was die Bernsteinsäure betrifft, auch die durch Verunreinigung des bernsteinsauren Silbers mit Silber, Silber-Chlorid und -Phosphat entstehenden Fehler, da es sich jedesmal um die gleiche Menge Presssaft handelt, wieder ausgeschaltet werden.

4. Controllversuch, abzüglich der Zahlen des Vorversuches. Von den zugesetzten 3.4 g Glycerin und 0.7 g Bernsteinsäure fanden s ch bei der Bestimmung wieder: 3.1 g Glycerin und 0.5 g Bernsteinsäure: daraus ergeben sich die Genauigkeitsgrenzen der Bestimmungsmethoden.

5. Hauptversuch, abzüglich der Zahlen des Vorversuches. Bei der Gährung durch Presssaft konnten nachgewiesen werden: 50.4 g Alkohol, 0.5 g Glycerin und 0.3 g Bernsteinsäure.

Nach Jodelbauer entstehen bei der Gährung durch Hefezellen aus 100 g Rohrzucker 51.1 g Alkohol; es dürften demnach bei dem Hauptversuch annähernd 100 g Kohlenhydrat vergohren sein, sodass die erhaltenen Mengen von Glycerin und Bernsteinsäure ohne Fehler als Procentzahlen, bezogen auf den vergohrenen Zucker, betrachtet werden können.

Die bei der Gährung mit Presssaft beobachteten Mengen von Nebenproducten sind demnach niedriger, als sie Pasteur durch lebende Hefe erhielt; sie sind ungefähr ebenso niedrig als die Minima, welche unseres Wissens seither überhaupt aufgefunden wurden. Als geringste Glycerinzahlen wurden bei Rohr- und Trauben-Zuckergährungen durch Bier- oder Wein-Hefe 0.8[1]) und 1.9 pCt.[2]) vom Zuckergewicht beobachtet; von Bernsteinsäure sind in natürlichen Weinen und bei künstlichen Rohrzuckergährungsgemischen[3]) als Minimum 0.2—0.3 pCt. vom Zuckergewicht angetroffen worden[4]). Dass unsere ermittelten Zahlen nicht erheblich hinter der Wirklichkeit zurückbleiben, dafür bürgt der Controllversuch; wir

[1]) Thylmann und Hilger, Archiv f. Hygiene 8, 467a [1888]; Vergährung einer 20-procentigen Rohrzuckerlösung bei Luftabschluss, ohne Nährstoffzusatz.

[2]) Wortmann, Thiel's landwirthsch. Jahrbücher 1894, 566, gefunden in einem Wein.

[3]) Die bisher bekannt gewordenen Bernsteinsäurebestimmungen bei Maltosegährung, z. B. im Bier, erscheinen so wenig zuverlässig, dass sie ausser Betracht bleiben sollen.

[4]) Rau, Arch. f. Hygiene 14, 228.

halten es im Gegentheil für wahrscheinlich, dass sie zu hoch ausgefallen sind, weil die Gährung nicht zellenfrei verlief, sondern wie oben berichtet, bei Anwesenheit einer beträchtlichen Menge lebender Hefezellen. Insbesondere haben wir auch gegen die Bernsteinsäurebestimmung Bedenken, da es nicht gelang, aus dem »bernsteinsauren Silber« des Hauptversuches durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und dreimaliges Ausschütteln mit je 120 ccm Aether krystallisirte Bernsteinsäure zu gewinnen; es blieben nur 5 mg eines bräunlichen schmierigen Productes zurück. Aus dem »bernsteinsauren Silber« des Controllversuches erhielten wir dagegen auf genau dieselbe unvollkommene Weise sofort 0.2 g Bernsteinsäure zurück.

Wir beabsichtigen noch einen weiteren Versuch über die Bildung von Nebenproducten bei einer Gährung durch mit Alkohol-Aether getödtete Hefe unter Zusatz von Toluol auszuführen.

Bestimmungsverfahren. Nach Beendigung der Gährung wurde beim Hauptversuch wegen Anwesenheit des Arsenits mit Schwefelsäure neutralisirt, dann der Alkohol mit Wasserdampf übergetrieben (und mit dem in der Schwefelsäure, die zum Waschen des Kohlendioxyds verwendet worden war, zurückgebliebenen und ebenfalls überdestillirten Alkohol vereinigt). Der Destillationsrückstand wurde sodann eingedampft, mit Salpetersäure stark angesäuert und zur Extraction der Nebenproducte neunmal mit 86-proc. Alkohol dreiviertel Stunden am Rückflusskühler ausgekocht (Anwendung eines Alkohol-Aether-Gemenges zur Extraction nach Pasteur genügt nicht). Die alkoholische Lösung wird sodann mit Kalkmilch im Ueberschuss erhitzt und nach dem Erkalten filtrirt. Das Filtrat enthält das Glycerin, zu dessen Bestimmung mit Salpetersäure schwach angesäuert, dann eingedampft und mit Alkohol-Aether-Mischung (1 Th. Alkohol von 86 pCt., $1^1/_2$ Th. Aether) extrahirt, hierauf abermals eingedampft und nach Graf Törring und Dietz verfahren wird. Zur Bernsteinsäurebestimmung wurde der Kalkniederschlag mit Alkohol von 86 pCt. gewaschen, in Salpetersäure gelöst, dann mit der obigen Alkohol-Aether-Mischung erschöpft, das Lösungsmittel verdunstet, hierauf mit Kalilauge neutralisirt und durch Silbernitrat gefällt.

Berlin und München, im April 1901.

238. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Mai 1901.)

Trotz der grossen Fortschritte der Photographie und des genauen Studiums der auf sie bezüglichen Probleme kann man nicht gerade behaupten, dass das Gebiet der Photochemie sehr ausgebaut sei, und obwohl man in der Literatur viele einzelne Thatsachen verzeichnet

findet, sind von Reactionen, die systematisch studirt wurden, nur wenige vorhanden. Dies waren die Gründe, die uns bewogen, schon vor vielen Jahren[1]) Versuche anzustellen, um zu sehen, welches die hauptsächlichsten chemischen Processe sind, die vollzogen oder besser durch die Lichtstrahlen beschleunigt werden. Diese Untersuchungen, die wir damals nicht weiter fortgesetzt haben, haben wir nun seit Jahr und Tag wieder aufgenommen und geben in der vorliegenden Mittheilung eine kurze Uebersicht der von uns bisher gefundenen Thatsachen. Die ausführlichere Veröffentlichung wird später in der Gazzetta chim. ital. erfolgen.

Der Ausgangspunkt der in Rede stehenden Versuche ist eine vor ungefähr 15 Jahren von uns beobachtete Reaction, welche sich auf die Wechselwirkung von Chinon und Alkohol bezieht.

Durch Einwirkung des Lichtes, und nur des Lichtes allein, bildet sich Hydrochinon und Aldehyd. Wir haben nun versucht, diese Untersuchung weiter auszuarbeiten, um so das Verhalten einer ganzen Reihe ähnlicher Körperpaare kennen zu lernen, und wenn möglich zu einer allgemeineren Schlussfolgerung zu gelangen.

Bezüglich unserer Versuche, die wir hier nicht eingehend beschreiben, bemerken wir nur, dass wir uns immer des Sonnenlichtes bedient haben, indem wir die einzelnen Körper in Lösungen in Röhren oder zugeschmolzenen Flaschen der Wirkung desselben aussetzten. Bisher haben wir uns noch nicht damit beschäftigt, die Wirkungen verschiedener Lichtquellen und Strahlen zu vergleichen; diese Messungen werden der Gegenstand späterer Studien sein.

I. *Chinon und Alkohole.*

Vor allem haben wir versucht zu sehen, ob die von uns seiner Zeit gefundene Grundreaction sich auf verschiedene ein- und mehrwerthige Alkohole ausdehnen lässt. Dieses Problem erschien uns namentlich auch deshalb interessant, weil aus den mehrwerthigen Alkoholen zuckerartige Körper, ähnlich oder identisch mit denen, die Emil Fischer durch Oxydation in alkalischer Lösung mit Brom oder mit anderen Oxydationsmitteln erhielt, entstehen mussten. Der Versuch bestätigte vollständig unsere Voraussetzung: Chinon oxydirt unter Mitwirkung des Lichtes die mehrwerthigen aliphatischen Alkohole und führt sie in die von E. Fischer beschriebenen zuckerartigen Körper über.

1. Aethylalkohol. Unseren alten Versuch haben wir noch einmal wiederholt, um zu sehen, ob ausser Aldehyd und Hydrochinon

[1]) Diese Berichte 19, 551 und 2899 [1886].

noch andere Producte entstehen. Die Reaction verläuft indessen völlig glatt im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4O_2 + C_2H_6O = C_6H_6O_2 + C_2H_4O,$$

und es bildet sich nur in geringer Menge ein braun gefärbter Syrup.

2. Isopropylalkohol. Es interessirte uns sehr, das Verhalten eines secundären Alkohols kennen zu lernen; auch hier verlief die Reaction glatt im erwarteten Sinne. Ohne weitere Nebenproducte bilden sich Hydrochinon und Aceton:

$$C_6H_4O_2 + CH_3.CH(OH).CH_3 = C_6H_4(OH)_2 + CH_3.CO.CH_3.$$

3. Tertiärer Butylalkohol. In diesem Falle verläuft die Reaction sehr langsam, sodass sie bei wenig intensivem Licht gleich Null erscheinen könnte; nach und nach indessen schwärzt sich der Rohrinhalt, die Chinonkrystalle verwandeln sich in Hydrochinon und zum Theil in Chinhydron. In welcher Art das Trimethylcarbinol verändert wird, können wir nicht sagen. Auf diese Art des Chinons, zu reagiren, haben wir weiter unten noch Gelegenheit zurückzukommen.

4. Glycerin. In diesem Fall hatte der Versuch ein besonderes Interesse. Obwohl das Chinon sich nur in geringer Menge in der wässrigen Glycerinlösung löst, wird es doch in kurzer Zeit schwarz, indem es zum grössten Theil in Chinhydron übergeht, während die Flüssigkeit in Folge der gebildeten Glycerose Fehling'sche Lösung reducirt.

Wir wollen indessen gleich hier bemerken, dass in diesem, wie auch in den folgenden, zu beschreibenden Fällen die Reaction nie eine ganz glatte ist. Neben der Bildung von Chinhydron bezw. Hydrochinon findet auch, und zwar entsprechend der Dauer der Einwirkung mehr oder weniger, die Bildung von Kohlensäure und einer völlig verkohlten schwarzen Masse statt. Das erhaltene Product, welches in Gestalt der Phenylhydrazinverbindung abgeschieden wurde, hat die Zusammensetzung und Eigenschaften des von E. Fischer und Tafel[1]) beschriebenen Glycerosazons; nur fanden wir den Schmp. 136—137°, während die beiden Autoren 131° angaben:

$C_{15}H_{16}N_2O$. Ber. C 67.16, H 5.97, N 20.89.
Gef. » 67.43, » 6.33, » 21.05.

Die Glycerose ist in den letzten Jahren eingehend von A. Piloty[2]) untersucht worden; derselbe bewies, dass dieselbe fast bis zu 60 pCt. aus Dioxyaceton besteht. Die neueren Untersuchungen von A. Wohl und C. Neuberg[3]), die erst bekannt wurden, als wir unseren Versuch schon ausgeführt hatten, zeigen, dass in Abwesenheit

---

[1]) Diese Berichte **20**, 3384 [1887]. [2]) Diese Berichte **30**, 3162 [1897].
[3]) Diess Berichte **33**, 3099 [1900].

von Alkali die Oxydation des Glycerins, ausser zum Dioxyaceton, auch zum Glycerinaldehyd führt. Wir haben daher unseren Versuch von Neuem aufgenommen; es war uns jedoch nicht möglich, in dem erhaltenen Product die Gegenwart von Glycerinaldehyd nachzuweisen.

Der stattgehabte Reactionsvorgang lässt sich also durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2\,C_6H_4O_2 + C_3H_8O_3 = C_6H_4O_2.C_6H_6O_2 + C_3H_6O_3$$

Chinon — Glycerin — Chinhydron — Glycerose (Dioxyaceton).

Dieses Resultat ermuthigte uns, unsere Untersuchung auf andere mehrwerthige Alkohole auszudehnen, und wurde unsere Erwartung, wie wir schon erwähnten, hierin nicht getäuscht.

5. Erythrit. Auch in diesem Fall verläuft die Einwirkung des Lichtes genau wie im vorigen. Das in der wässrigen Lösung des Alkohols suspendirte Chinon schwärzt sich, während die Lösung eine braune Farbe annimmt. Die Verarbeitung ist in allen diesen Fällen die gleiche: man filtrirt vom Chinhydron bew. der schwarzen, verkohlten Abscheidung ab, zieht das wässrige Filtrat mit Aether wiederholt aus und concentrirt die vorher mit Thierkohle behandelte Lösung im Vacuum. Meistentheils scheidet sich hierbei der unverändert gebliebene Antheil krystallinisch ab; nach Entfernung desselben durch Filtration erhält man einen Syrup, der dann mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin behandelt wird. So haben wir in diesem Falle die Erythrose in Gestalt des Phenylosazons vom Schmp. 167—168° abscheiden können. Sie hat die Zusammensetzung und Eigenschaften des von E. Fischer und Tafel[1]) durch Oxydation des Erythrits mit Salpetersäure, und von E. Fischer und Landsteiner[2]) durch Condensation des Glykolaldehyds erhaltenen Products. Der von diesen Forschern angegebene Schmelzpunkt des Osazons, 166—168°, stimmt mit unseren Beobachtungen überein.

$C_{16}H_{18}N_4O_2$. Ber. C 64.43, H 6.04, N 18.79.
Gef. » 64.33, » 6.15, » 18.41.

Nach den neueren Untersuchungen von A. Wohl[3]) und O. Ruff[4]) wäre die Erythrose als die racemische Form des dem inactiven Erythrit entsprechenden Aldehyds aufzufassen.

Die Reaction ist also auch in diesem Falle gemäss der Gleichung:

$$2\,C_6H_4O_2 + CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2.OH =$$

Chinon — *i*-Erythrit

$$C_6H_4O_2.C_6H_6O_2 + CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CHO$$

Chinhydron — *r*-Erythrose (*d* + *l*),

verlaufen.

---

[1]) Diese Berichte 20, 1090 [1887]. [2]) Diese Berichte 25, 2554 [1892].
[3]) Diese Berichte 32, 3670 [1899]. [4]) Diese Berichte 32, 3677 [1899].

6. Mannit. Die Oxydation des gewöhnlichen Mannits bot ein besonderes Interesse, weil der durch Einwirkung des Lichtes entstehende Aldehyd die in der Natur vorkommende Zuckerart, die *d*-Mannose, ist. Die Abscheidung des erhaltenen Products wurde ausgeführt, wie wir oben beschrieben haben. Der bei Verwendung von 6 g Mannit schliesslich erhaltene Syrup besass ein 3.81 g Glykose entsprechendes Reductionsvermögen. Wir haben das für die Mannose charakteristische Phenylhydrazon dargestellt und analysirt. Unsere Verbindung schmolz bei 192°. Der Schmelzpunkt des Phenylhydrazons der Mannose ist nach den verschiedenen Beschreibungen kein glatter. E. Fischer und Hirschberger[1]) fanden 188°, aber auch 195—200°; Reiss[2]) giebt an: 185—186°. Ueber die Identität der verschiedenen Producte besteht indessen kein Zweifel.

$C_{12}H_{18}N_2O_5$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.41.

Die Reaction verläuft also gemäss der Gleichung:

$$2C_6H_4O_2 + C_6H_{14}O_6 = C_6H_4O_2.C_6H_6O_2 + C_6H_{12}O_6$$

Chinon *d*-Mannit Chinhydron *d*-Mannose.

7. Dulcit. Dieser Alkohol widersteht mehr als die anderen der Einwirkung des Chinons, und die Ausbeute an der Zuckerart ist unter gleichen Bedingungen geringer. Wir haben, wie immer, die Phenylhydrazinverbindung dargestellt; sie besitzt die Zusammensetzung des von E. Fischer und J. Tafel[3]) beschriebenen Phenyldulcitosazons, welches sie aus dem Oxydationsproduct des Dulcits mit Brom in alkalischer Lösung erhielten. Sie geben den Schmp. 205—206° an; wir fanden 207°.

$C_{18}H_{22}N_4O_4$. Ber. N 15.64. Gef. N 15.28.

8. Glykose. Zum Schluss schien es uns interessant, zu sehen, ob die Glykose durch das Chinon unter Einwirkung des Lichtes weiter oxydirt wird. Es war die Bildung von Glykoson, oder einer andern Aldehyd-Keton-Verbindung oder des Bialdehyds vorauszusehen. Der Versuch bewies, dass auch hier, wie in den vorigen Fällen, das Chinon in Gegenwart des Lichtes die Alkohole oxydirt und die Producte liefert, welche man mit den gewöhnlichen Oxydationsmitteln erhält. In diesem Fall bestand das erhaltene Product aus Glykoson, $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CO.CHO$.

Der Versuch wurde, wie oben beschrieben, ausgeführt; die vom Chinhydron bezw. der schwarzen verkohlten Masse befreite und genügend im Vacuum concentrirte Lösung gab mit essigsaurem Phenylhydrazin sogleich und in der Kälte das Phenylglykosazon vom Schmp. 204—205°. Da nun bekanntlich die Glykose in der

[1]) Diese Berichte **21**, 1806 [1888] und **22**, 1156 [1839].
[2]) Diese Berichte **22**, 610 [1889]. [3]) Diese Berichte **20**, 3390 [1887].

Kälte mit Phenylhydrazin keine unlöslichen Verbindungen giebt, muss man annehmen, dass das Glykoson sich in unserem Fall schon fertig gebildet in der Lösung vorfand.

$C_{18}H_{22}N_4O_4$. Ber. N 15.64. Gef. N 16.08.

Die durch das Licht bewirkte Reaction verläuft daher gemäss der Gleichung:

$$2C_6H_4O_2 + C_6H_{12}O_6 = C_6H_4O_2.C_6H_6O_2 + C_6H_{10}O_6$$

Chinon Glykose Chinhydron Glykoson.

Zum Schluss dieses Capitels möchten wir hier noch erwähnen, dass wir auch einige den obigen entgegengesetzte Reactionen versucht haben, denn es war immerhin denkbar, dass die beiden Systeme:

Chinon + Alkohol $\rightleftarrows$ Hydrochinon + Aldehyd (oder Keton)

zu einem Gleichgewichtszustand kommen könnten. Dies scheint nun aber nicht der Fall zu sein; denn nachdem wir während des ganzen vorigen Sommers zwei Röhren, die eine mit Hydrochinon und Aceton, die andere mit einer wässrigen Glykoselösung und Hydrochinon dem Sonnenlicht ausgesetzt hatten, beobachteten wir, ausser einer geringen Braunfärbung der Flüssigkeiten, keine weitere Veränderung. Es scheint also, als ob das Licht nur einen der beiden möglichen Processe begünstigt.

II. Andere Chinone und Alkohole.

Hier haben wir nur wenige Versuche angestellt, weil die Sache nur wenig Interesse bot. Die von uns untersuchten Chinone waren das Thymochinon und Phenanthrenchinon, die sich wie das gewöhnliche Chinon verhalten.

9. Thymochinon und Alkohol. Es war die Bildung von Hydrothymochinon und Aldehyd zu erwarten, was in der That auch der Fall war. Das erhaltene Product, aus weissen Krystallen bestehend, schmolz bei 143°; Carstanjen giebt für Hydrothymochinon den Schmp. 139.5°[1]) an.

10. Phenanthrenchinon und Mannit. Trotz einer Belichtung während des ganzen Sommers vollzog sich die Umwandlung nur in sehr geringer Menge, wahrscheinlich veranlasst durch die sehr beschränkte Löslichkeit des Chinons in Wasser. Das wässrige, vom Chinon befreite Filtrat gab mit Fehling'scher Lösung nur eine geringe Reduction und ebenso mit essigsaurem Phenylhydrazin nach einiger Zeit nur eine geringe Fällung.

III. Chinon und andere Körper.

In diesem Capitel stellen wir einige Versuche zusammen, die als nicht oder nur unvollständig vor sich gegangen angesehen werden müssen, immerhin aber verdienen, wenigstens kurz erwähnt zu werden.

[1]) siehe Beilstein, 3. Aufl., II. Bd., S. 971.

Nicht allein mit Hülfe der Alkohole reducirt sich das Chinon am Lichte, sondern man kann sagen, mehr oder weniger leicht mit fast allen organischen Substanzen. In diesen Fällen ist es indessen, wie wir dies schon gelegentlich des Trimethylcarbinols erwähnten, äusserst schwierig zu erfahren, welche Umwandlung der andere Körper erleidet. Das reine Chinon an sich, ohne Zuhülfenahme anderer Körper, schwärzt sich übrigens schon langsam am Lichte.

11. Chinon und Oxysäuren der Fettreihe. Es war die Bildung von Ketonsäuren zu erwarten; dieselbe fand indessen nicht statt. Wir haben unsere Versuche mit Milch-, Aepfel- und Wein-Säure ausgeführt, haben aber nur die Bildung von Kohlensäure beobachten können.

12. Chinon und Fettsäuren. Auch in diesem Fall war das Resultat ein ähnliches wie bei den vorigen Versuchen. Bei der Ameisensäure scheint die Reaction noch relativ am einfachsten zu verlaufen, denn das Chinon wird bis zu Hydrochinon reducirt, und es bildet sich Kohlensäure. Mit Essigsäure und Propionsäure erhielten wir langsam eine Schwärzung der Flüssigkeiten, ohne indessen weiter entdecken zu können, in welcher Weise die beiden Säuren sich verändert hatten.

13. Chinon und Kohlenwasserstoffe. Dasselbe lässt sich wiederholen bezüglich dieser Körperpaare. Während mit Benzol die Reduction des Chinons langsam verläuft, ist sie eine sehr schnelle mit den Paraffinen und mit Petrolaethern oder besser mit Hexan und Octan; fügt man dieselben beispielsweise zu einer Benzollösung des Chinons, so scheidet sich aus derselben schon nach kurzer Zeit in grosser Menge ein schwarzer Körper ab, der die Wände des Rohres in feiner schwarzer Schicht bedeckt und sie schliesslich völlig undurchsichtig macht. Auch in diesen Fällen gelang es uns bisher nicht, über die Natur der stattgehabten Veränderung des zweiten Körpers Aufklärung zu erhalten.

IV. Ketone und Aldehyde mit gewöhnlichem Alkohol.

Die bisher beschriebenen Versuche weckten in uns den Wunsch zu sehen, ob ausser den Chinonen oder Diketonen auch andere, die Carbonylgruppe enthaltende Körper im Stande wären, wasserstoffentziehend zu wirken, und so dehnten wir unsere Versuche auch auf einige Ketone und Aldehyde aus. In der That vollzieht sich nun die angedeutete Reaction in einigen Fällen: während der Alkohol in Aldehyd übergeht, verwandeln sich die Ketone und Aldehyde in die entsprechenden Pinakonverbindungen.

Wir möchten indesen gleich hier einige interessante Ausnahmen von dieser Regel erwähnen. Nach unseren bisherigen Versuchen scheint es, als ob die erwähnte Reaction nur mit aromatischen Ketonen

(oder Aldehyden) statt hat; Aceton liefert beispielsweise Producte, die wir bisher noch nicht zu fassen im Stande waren, darunter scheint das Pinakon zu fehlen; es hat ferner den Anschein, als ob die Gegenwart von Hydroxylgruppen in den Ketonen oder Aldehyden der aromatischen Reihe deren oxydirende Wirkung verhindert oder beeinträchtigt.

14. Benzophenon[1]). Die Einwirkung dieses Ketons auf Alkohol lässt sich gut mit der des Chinons vergleichen. Mit derselben Leichtigkeit, wie hier das Hydrochinon sich bildet, verwandelt sich das Benzophenon in Benzopinakon, während aus dem Alkohol Aldehyd wird.

$$2\,\begin{matrix}C_6H_5\\|\\CO\\|\\C_6H_5\end{matrix} + C_2H_6O = HO.\begin{matrix}C_6H_5\\|\\C\\|\\C_6H_5\end{matrix}\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!\begin{matrix}C_6H_5\\|\\C.OH\\|\\C_6H_5\end{matrix} + C_2H_4O.$$

Die Reaction ist eine vollständige; weitere Nebenproducte treten nicht auf. Den Schmelzpunkt des Körpers fanden wir bei 185—187°. Wohl infolge eines Druckfehlers wird derselbe im Beilstein (Bd. III, S. 1105) bei 168° angegeben. Der von uns durch Reduction von Benzophenon mit Zink und Essigsäure dargestellte Körper zeigte ebenfalls den Schmp. 186°. Die krystallographische Bestimmung des Benzopinakons, die Hrn. Prof. Boeris in Mailand ausführte, werden wir an anderer Stelle veröffentlichen.

Das Benzophenon ist wie das Chinon eine Verbindung, die sich mit grösster Leichtigkeit unter Einwirkung des Lichtes reducirt, und nicht nur Alkohol, sondern auch viele andere organische Substanzen, führen es in Benzopinakon über.

15. Acetophenon. Diese Verbindung verändert sich unter dem Einfluss des Sonnenlichtes in alkoholischer Lösung bedeutend langsamer als das Benzophenon; wird jedoch die Belichtung genügend lange fortgesetzt, so ist auch in diesem Falle die Umwandlung eine vollständige.

Der in unserer vorläufigen Mittheilung erwähnte Versuch war unter dem Einfluss der Wintersonne ausgeführt, die Umwandlung war daher eine sehr geringe. Bei Wiederholung der Versuche unter

---

[1]) Occhsner de Coninck und Devrien (Compt. rend. 130 1768) haben jüngst zufällig denselben Versuch ausgeführt, und erhielten hierbei ein Product vom Schmp. 182°. In Folge eines Analysenfehlers, der sich leicht erklärt, weil das Benzopinakon oft unvollständig verbrennt, geben sie der Verbindung die Formel $C_{17}H_{16}O$, anstatt $C_{26}H_{22}O_2$, und knüpfen hieran eine nicht gerechtfertigte Erklärung des ganzen Vorganges. Dieses unliebsame zufällige Zusammentreffen veranlasste uns, unsere mit dem Benzophenon und Acetophenon erhaltenen Resultate schon in einer vorläufigen Mittheilung (diese Berichte 33, 2911 [1900]) zu veröffentlichen.

genügender Belichtung während des ganzen Sommers, erhielten wir nach Destilliren des grosse Mengen von Aldehyd enthaltenden Alkohols eine fast geruchlose, zähe Masse, die nach einigem Stehen im Vacuum zu krystallisiren begann. Durch Umkrystallisiren aus Petroläther gelingt es leicht, einen Theil des ganzen Products, der alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Acetophenonpinakons vom Schmp. 122° besitzt, zu erhalten. Ausserdem befindet sich aber in den Mutterlaugen, als leichter löslich, eine andere Verbindung, die bei ca. 80—90° schmilzt, welche wir aber bisher trotz vieler Mühe nicht in völliger Reinheit haben erhalten können. Auch Thörner und Zincke[1]), die das Acetophenonpinakon darstellten, erwähnen ein anderes, bei 107—108° schmelzendes Product; es ist nun nicht unmöglich, dass, neben der bei 122° schmelzenden Verbindung, das andere Stereoisomere (Isoacetophenonpinakon), das niedriger schmelzen müsste, sich hier bildet. Jedenfalls folgt aus unseren Versuchen, dass auch das Acetophenon in alkoholischer Lösung sich unter dem Einfluss des Lichtes der folgenden Gleichung gemäss reducirt:

$$2\,\begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}O\\ C_6H_5\end{matrix} + C_2H_6O = HO.\begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}\\ C_6H_5\end{matrix}\cdots\cdots\begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}.OH\\ C_6H_5\end{matrix} + C_2H_4O.$$

16. Benzaldehyd. Wie wir schon zu Anfang erwähnten, ist die Einwirkung, welche die Aldehyde (aromatische) auf Alkohol in Gegenwart des Lichtes ausüben, durchaus ähnlich der durch die Ketone bewirkten. Benzaldehyd ist in diesem Fall typisch, genau wie das Chinon und Benzophenon. Das vom Alkohol, der in grossen Mengen Aldehyd enthält, befreite, völlig geruchlose Reactionsproduct stellt ein weiches Harz dar, in welchem sich nach einigem Stehen Krystalle bilden, die mit Hulfe von Benzol sich leicht von dem harzigen Antheil trennen lassen. Dieser erste Körper, der sich leicht aus Benzol weiter reinigen lässt, schmilzt bei 138—139° und hat die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des Hydrobenzoins.

$C_{14}H_{14}O_2$. Ber. C 78.50, H 6.54.
Gef. » 78.64, » 6.80.

Der Schmelzpunkt stimmt mit dem von Paal[2]) angegebenen (138°) überein; Forst und Zincke hingegen fanden: 134°.

Hydrobenzoïn stellt indessen nicht das einzige Product dar. Aus dem bei der Behandlung mit Benzol zurückbleibendem Harz lassen sich durch Destillation mit Wasserdampf geringe Mengen von Benzoësäureester entfernen; im Rückstand von der Destillation scheidet sich beim Abkühlen dann, während eine Harzmasse ungelöst bleibt, aus der wässrigen Lösung ein anderer krystallinischer Körper ab. Der-

[1]) Diese Berichte 11, 1992 [1878]. [2]) Beilstein, II. Bd., S. 1100.

selbe besteht aus Isohydrobenzoïn. Bei 100° getrocknet, um das Krystallwasser zu entfernen, lässt es sich aus Benzol gut umkrystallisiren und schmilzt dann bei 121°. Forst und Zincke[1]) geben 119—120° an.

$C_{14}H_{14}O_2$. Ber. C 78.50, H 6.54.
Gef. » 78.29, » 6.60.

Der in Wasser unlösliche, oben erwähnte gelbe, harte Harzrückstand besitzt alle für diese Harze charakteristischen Eigenschaften. Um denselben weiter zu reinigen, lösten wir ihn mehrmals in Benzol und fällten diese Lösung mit Petroläther. So erhielten wir schliesslich ein weisses, bei 100—101° erweichendes Harzpulver, welches dieselbe Zusammensetzung wie das Hydrobenzoïn (gef. C 78.40, H 6.64), aber ein vierfaches Molekulargewicht, besitzt. Von einer wirklichen Formel »4 ($C_{14}H_{14}O_4$)« zu sprechen, sehen wir jedoch ab, auch schon deshalb, weil eine Erklärung wie die Polymerisation des Hydrobenzoïns statt gehabt haben könnte, nicht leicht zu finden wäre.

Die durch Einwirkung des Lichtes auf eine alkoholische Benzaldehydlösung stattfindende Reaction lässt sich, wenn man von der tiefer gehenden Umwandlung bis zur Harzbildung absieht, also theilweise durch nachstehende Gleichung ausdrücken:

$$2C_6H_5.CHO + C_2H_6O = C_6H_5.CH(OH).CH(OH).C_6H_5 + C_2H_4O$$

Benzaldehyd Alkohol Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn Aldehyd.

17. Anisaldehyd. Die Reaction zwischen Anisaldehyd und Alkohol vollzieht sich wie beim Benzaldehyd, nur ist die Umwandlung langsamer und die Ausbeute geringer, weil ein grosser Theil des Anisaldehyds unverändert bleibt. Unter den Producten findet sich ebenfalls ein Harz; wir konnten als krystallinischen Körper das Hydroanisoin vom Schmp. 174°, das genügend[2]) mit der Angabe im Beilstein (II. Bd., S. 1119, Samosadsky) Schmp. 172° übereinstimmt, erhalten.

18. Benzoïn. Nach unseren obigen Versuchen war die Einwirkung, welche das Licht auf eine alkoholische Benzoïnlösung ausübt, vorauszusehn: es mussten sich die beiden Hydrobenzoïne und Aldehyd bilden. Und so ist es in der That. Das vom Alkohol und Aldehyd befreite Product stellt eine Harzmasse dar, aus der sich mit Petroläther in der Wärme der krystallinische Antheil ausziehen lässt. Die Harzbildung ist in diesem Falle sehr bedeutend. Der krystallinische Petrolätherauszug giebt an kohlensaures Natrium geringe Mengen von Benzoësäure ab, der darin unlösliche Bestandtheil lässt sich

[1]) Beilstein, II. Bd., S. 1102.

[2]) Unsere Schmelzpunkte sind fast immer etwas höher als die der anderen Autoren: wir wenden ein Zincke'sches Thermometer an, dessen Scala bei + 70° beginnt, unsere Temperaturen können daher als corrigirt gelten.

durch vorsichtiges Krystallisiren aus Benzol unschwer in Hydrobenzoïn vom Schmp. 137° (gef. C 78.66, H 6.76) und Isohydrobenzoïn vom Schmp. 121° (Letzteres leichter in Benzol löslich als Ersteres) zerlegen.

Die Reaction vollzieht sich also zum Theil wenigstens nach der Gleichung:

$$C_6H_5CO.CH(OH).C_6H_5 + C_2H_6O = C_6H_5.CH(OH).CH(OH).C_6H_5 + C_2H_4O.$$

19. Benzil. Das Verhalten dieses Körpers in ätherischer Lösung hat Klinger[1]) schon, der seine Untersuchungen gleichzeitig mit unseren ersten Versuchen in Rom ausführte, bearbeitet. Er fand, das Benzil in ätherischer Lösung, während Aldehyd entsteht, in das sogenannte Benzil-Benzoïn von der Formel $2\,C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$, $C_6H_5.CO.CH(OH).C_6H_5$ übergeführt wird. Ueber das Verhalten in alkoholischer Lösung wurden indessen seine Studien nicht weitergeführt. Auch unsere Versuche in dieser Richtung sind noch nicht ganz beendet, wir möchten jedoch jetzt schon bemerken, dass wenn man eine alkoholische Benzillösung dem Lichte aussetzt, die weisse Fällung von Benzil-Benzoïn, die anfangs entsteht, nach und nach sich löst und nach längerer Zeit völlig verschwindet. Die Lösung enthält dann ein sehr complicirtes Gemisch verschiedener Körper, worauf wir später genauer zurückkommen werden.

20. Vanillin. Das Verhalten dieses Aldehyds ist ein so specielles und bis zu einem gewissen Grade merkwürdiges, dass es eigentlich nicht in diesem Kapitel, sondern gesondert für sich, abgehandelt werden sollte.

Setzt man eine alkoholische, ätherische oder auch Aceton-Lösung von Vanillin dem Lichte aus, so scheiden sich nach einiger Zeit schon kleine weisse Krystalle, die nichts anderes als das sogenannte, von Tiemann[2]) vor vielen Jahren entdeckte Dehydrovanillin darstellen, ab. Dieser Körper, der ein Derivat des Diphenyls ist, und die folgende Constitution:

$$C_6H_2(OH)(OCH_3)(CHO).C_6H_2(OH)(OCH_3)(CHO)$$

besitzt, bildet sich aus dem Vanillin durch Oxydation mit gelinden Oxydationsmitteln, wie z. B. Eisenchlorid. Unser Product schmolz bei 305°, während Tiemann den Schmp. 303—304° angiebt.

Was mit dem Wasserstoff, der durch Einwirkung des Lichts aus dem Vanillin frei wird, geschieht, können wir vorläufig nicht sagen.

---

[1]) Diese Berichte 19, 1864 [1886]. [2]) Diese Berichte 18, 3493 [1885].

V. Verhalten der ätherischen Lösungen.

Ueber das Verhalten der ätherischen Lösungen hat Klinger[1]) schon wichtige Beobachtungen gemacht; derselbe fand, gleichzeitig mit unserem ersten Versuch über das Verhalten einer alkoholischen Chinonlösung, dass Phenanthrenchinon und Benzil in ätherischer Lösung unter Einwirkung des Lichts sich reduciren, indem Phenanthrenhydrochinon und das schon erwähnte Benzil-Benzoïn neben Aldehyd entstehen. Er schrieb diese Einwirkung der Gegenwart von Wasser zu, indem er bei seinen Versuchen geradezu feuchten Aether verwandte. Wir können seine Beobachtungen bestätigen: in der Mehrzahl der Fälle wirkt der Aether wie Alkohol, und es ist sehr wahrscheinlich, dass die Gegenwart von Wasser die reducirende Wirkung begünstigt und manchmal beschleunigt.

Mit dem gewöhnlichen Chinon ist die Umwandlung eine sehr elegante; denn ist die Lichtwirkung keine sehr intensive, so beobachtet man zunächst in der gelben Lösung die Bildung von Chinhydron; die stahlblauen Nadeln desselben verschwinden dann bei weiterer Lichteinwirkung wieder unter Bildung von Hydrochinon. Wie Chinon, so verhalten sich Benzaldehyd, Benzophenon und Acetophenon, aus denen man dieselben Producte wie mit Alkohol erhält. In einigen Fällen scheint es dann eben, als ob die Reduction in ätherischer Lösung besser von Statten ginge als in alkoholischer; so liefert Anisaldehyd in ätherischer Lösung eine bessere Ausbeute an Hydroanisoïn:

$C_{16}H_{18}O_4$. Ber. C 70.07, H 6.57.
Gef. » 70.22, » 6.87,

als unter gleichen Bedingungen in alkoholischer Lösung, und Isatin, das in alkoholischer Lösung ganz unverändert bleibt, verwandelt sich im Aether in eine bei 217° schmelzende Verbindung, die das von Baeyer'sche[2]) Hydroisatin, ($C_8H_7O_2N$), dem es, seiner Zusammensetzung und Eigenschaften nach, entspricht, zu sein scheint.

$C_8H_7NO_2$. Ber. C 64.43, H 4.69.
Gef. » 64.98, » 4.82.

Es ist möglich, dass dieses so verschiedene Verhalten der sich bildenden Producte bedingt ist durch ihre geringere Löslichkeit in Aether.

Die Wirkung des Aethers auf die Carbonylgruppen enthaltenden Körper in Gegenwart des Lichtes ist indessen nicht nur die eben beschriebene. Fast immer entstehen neben den beschriebenen Körpern noch andere Producte, und überdies wäre zu bemerken, dass die Reaction sich auch mit absolutem Aether und unter möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit vollzieht. In diesen Fällen bildet sich kein Aldehyd oder ist derselbe wenigstens nur in Spuren

[1]) Diese Berichte 19, 1870 [1886]. [2]) Diese Berichte 12, 1309 [1879].

nachweisbar: die Reaction hat indessen gleichfalls statt. Ausser den oben erwähnten Körpern entstehen nämlich noch ölige oder harzige Producte, deren Trennung und Reinigung eine schwierige ist, in denen aber mittels der bekannten Zeisel'schen Methode die Gegenwart von Oxyäthylgruppen sich nachweisen lässt. Hierdurch wird bewiesen, dass bei diesen Umwandlungen der Aether als solcher an der Bildung der neuen Producte theilnimmt.

Bisher gelang es uns noch nicht, einen dieser Körper in völlig reinem Zustande zu fassen; wir beschränken uns daher auf die Mittheilung, dass unter Anwendung von Chinon, Benzaldehyd, Benzophenon und Acetophenon in absolutem Aether nur Spuren von Aldehyd nachweisbar sind, in allen diesen Fällen sich aber ausser Hydrochinon, Hydrobenzoïn, Benzopinakon und Acetophenonpinakon ölige oder harzige Producte bilden, die Oxyäthylgruppen enthalten, wie wir dies für das Chinon und Acetophenon nachweisen konnten. Diese Reaction verdiente eingehender verfolgt zu werden; um dies aber vortheilhaft auszuführen, müsste sich ein Fall bieten, in welchem die verschiedenen Producte sämmtlich krystallinisch sind und mit Sicherheit getrennt werden können.

VI. Kurze Zusammenfassung.

Zum Schluss glauben wir, dass es von Nutzen sei, in einer kurzen Tabelle alle Versuche, in denen die sich bildenden Producte festgestellt werden konnten, zu vereinigen. In der ersten Colonne sind alle bisher versuchten Alkohole u. s. w. zusammengestellt, in der zweiten die Chinone, Ketone und Aldehyde unter der allgemeinen Bezeichnung der Carbonylverbindungen, in der dritten endlich die durch die Einwirkung des Lichts aus jedem einzelnen Paar entstandenen Producte.

	Alkohole und Ameisensäure (Reductionsmittel)	Carbonyl-verbindungen (Oxydations-mittel)	Producte
1	Aethylalkohol	Chinon	Aldehyd und Hydrochinon
2	»	Thymochinon	» » Hydrothymochinon
3	»	Benzophenon	» » Benzopinakon
4	»	Acetophenon	» » Acetophenonpinakon
5	»	Benzoïn	» » Hydro- und Isohydro-Benzoïn und Harz (viel)
6	»	Benzaldehyd	» » Hydro- und Isohydro-Benzoïn u. Harz (wenig)
7	»	Anisaldehyd	» » Hydroanisoïn u. Harz
8	Isopropylalkohol	Chinon	Aceton und Hydrochinon
9	Glycerin	»	Chinhydron und Glycerose
10	Erythrit	»	» » Erythrose
11	Mannit	»	» » Mannose
12	Dulcit	»	» » Dulcitose
13	Glykose	»	» » Glykoson
14	Ameisensäure	»	Hydrochinon und Kohlensäure

Die hier angeführten Thatsachen lassen die Hoffnung gerechtfertigt erscheinen, dass diese Versuche in der Folge zu der einen oder anderen Schlussfolgerung allgemeiner Art führen werden.

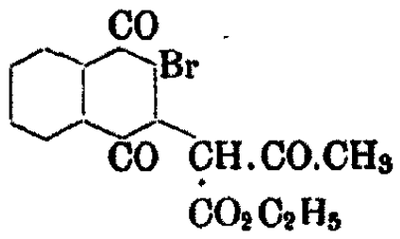
Bologna.

---

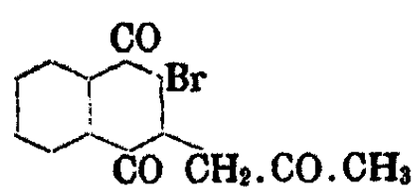
234. C. Liebermann und Th Lanser: Ueber die fluorescirende Substanz aus Brom-α-naphtochinonacetessigester.

(Eingegangen am 15. Mai 1901.)

Bei der Einwirkung von Alkali auf Brom-α-naphtochinonacetessigester,

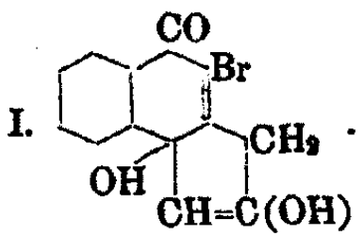


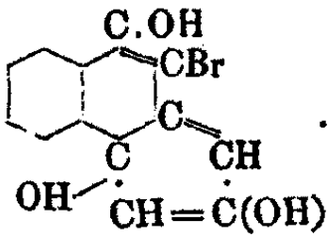
hatte der Eine von uns[1]) eine Verbindung erhalten, welche einer eingehenderen Durcharbeitung werth schien, weil sie, abweichend von allen übrigen Naphtochinonderivaten mit malonesterartigen Resten, die Eigenschaft besitzt, in alkalischer Lösung stark zu fluoresciren, und man durch die Feststellung der näheren Constitution möglicherweise den Sitz der Fluorescenz in dieser Verbindung ermitteln zu können hoffen durfte. In der citirten Abhandlung war schon gezeigt worden, dass die neue Verbindung durch Verlust einer Carboxäthylgruppe aus dem Bromnaphtochinonacetessigester entsteht, dass ihr aber die zunächst zu vermuthende Constitutionsformel

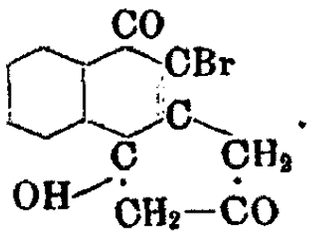


nicht zukommt, da sie sich mit Alkohol und verdünnten Säuren sofort unter Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Alkyl verestert.

Für die Verbindung war, vorbehaltlich der weiteren Untersuchung, die Constitution I als möglich hingestellt worden.



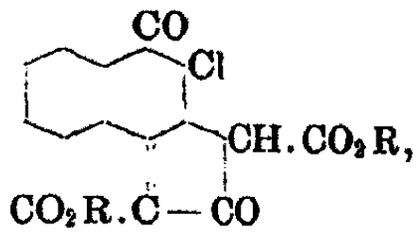




[1]) Liebermann, diese Berichte 33, 573 [1900].

Diese Formel hat sich in der hier folgenden Untersuchung gut bewährt, namentlich wenn man noch die Tautomeren II und III gelegentlich mit in Betracht zieht. In diesen Formeln befindet sich ein ganz besonders geartetes Hydroxyl, wie es in keiner anderen Verbindung der Naphtochinonmalonestergruppe vorhanden ist. Dieses Hydroxyl, welches dem einen Naphtochinonsauerstoff entstammt, haftet an einem mit drei anderen Kohlenstoffatomen tertiär gebundenen Kohlenstoffatom. Höchstwahrscheinlich ist es dieses Hydroxyl, welches sich mit Alkoholen bei Gegenwart von Säuren sofort verestert, sich bei Behandlung mit starker Chlor- oder Bromwasserstoffsäure durch deren Halogene austauscht und sich bei der Reduction schon mit gelinden Reductionsmitteln durch Wasserstoff ersetzen lässt. Dass es sich hierbei immer um dasselbe Hydroxyl handelt, geht daraus hervor, dass nach der Veresterung desselben die Reactionen mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure ausbleiben. Dasselbe Hydroxyl ist auch wohl die Ursache der Fluorescenz, denn, sobald dasselbe ätherificirt oder durch Wasserstoff ersetzt ist, hört die Fluorescenz auf. Die Verbindungen, in denen das Hydroxyl durch Halogen ersetzt ist, zeigen, mit schwach alkalischen Mitteln, wie Cyankalium, sehr verdünntem Alkali oder Methylamin, in Berührung gebracht, wieder Fluorescenz, was zunächst auf eine Rückbildung der fluorescirenden Verbindung gedeutet werden könnte. Es ist uns indessen bisher nicht gelungen, die fluorescirende Verbindung aus dem Reactionsgemisch wieder zu isoliren. Daher muss hier wohl noch ein anderer Vorgang vorliegen, den wir aber bisher nicht entziffern konnten, da wir die Reactionsproducte nicht in analysirbarem Zustande zu fassen vermochten.

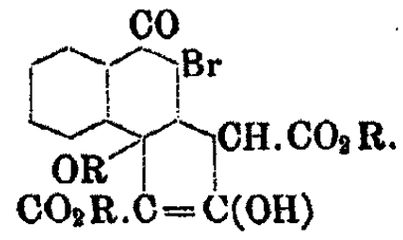
Wegen der Wechselwirkung des freien Hydroxyls mit der Fluorescenz in unserer Verbindung zeigt auch wohl die Substanz, welche Michel[1]) aus Dichlornaphtochinon und Acetondicarbonsäureester erhalten hat, und welcher er die Constitution



d. i. eine bis auf das fehlende charakteristische Hydroxyl der obigen recht ähnliche Formel beilegt, sowie die entsprechende von uns (s. w. u.) zum Vergleich dargestellte Bromverbindung keine Fluorescenz. Ebensowenig fluorescirt, und zwar aus demselben Grunde, das von uns

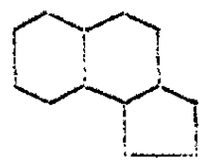
[1]) Diese Berichte 33, 2408 [1900].

dargestellte Alkohol-Additionsproduct der letzteren Verbindung von der Constitution



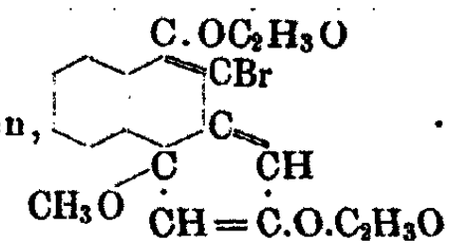
Andererseits hat Hr. A. Bertheim (s. die folgende Abhandlung) auf Veranlassung des Einen von uns vom Chlornaphtochinonacetessigester aus die unserer fluorescirenden Bromverbindung entsprechende Chlorverbindung studirt und in ihren Derivaten, sowie in den Fluorescenzerscheinungen vollständigen Parallelismus gefunden.

Um die Nomenclatur der im Folgenden zu besprechenden Verbindungen zu vereinfachen, schlagen wir vor, den ihnen allen zu Grunde liegenden Kohlenstoffkern $C_{13}H_{10}$



neu zu benennen. Wir würden ihn Naphtinden nennen, wenn dieser Name nicht schon anderweitig Verwendung gefunden hätte; da er sich aber auch leicht vom Phenanthren ableiten lässt, wenn man sich einen der äusseren Benzolkerne des Letzteren durch einen 5-Kohlenstoffring ersetzt denkt, so werden wir ihn als Pentanthren bezeichnen, wobei auf die Verschiebung von Doppelbindungen bei der Benennung keine Rücksicht genommen werden soll. Die fluorescirende Verbindung wird dann als Bromketodioxydihydropentanthren (I) oder als Bromtrioxypentanthren (II) zu bezeichnen sein; Formel I wird für die Oxim-, Formel II für die Acetyl-Derivate in Anwendung zu bringen sein. Der Kürze wegen ist in den Ueberschriften nur je eine Formel gebraucht und der Name der Substanz nach derselben gebildet.

Die fluorescirende Substanz, sowie ihr Methyl- und Aethyl-Aether, das Methoxy- oder Aethoxy-Bromdioxypentanthren, sind in der vorigen Abhandlung zur Genüge beschrieben worden. Eine Rückverwandlung der Aether in die fluorescirende Verbindung gelang auch diesmal nicht. Bei der Acetylirung des Methyläthers erhielten wir ein Diacetylproduct, das:

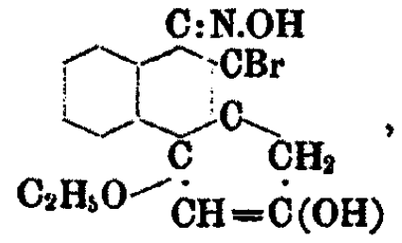
Brom-diacetoxy-methoxy-pentanthren, 

Krystallisirt aus Benzol in farblosen Blättchen vom Schmp. 189—191°.

0.2001 g Sbst.: 0.4042 g CO_2, 0.0708 g H_2O. — 0.1757 g Sbst.: 0.0854 g AgBr. — 0.1932 g Sbst.: 0.0906 g AgBr.

$C_{18}H_{15}BrO_5$. Ber. C 55.24, H 3.83, Br 20.45.
Gef. » 55.09, » 3.93, » 20.67, 19.96.

Die Oximirung des Bromäthoxydioxypentanthrens mittels salzsauren Hydroxylamins ergab ein Monooxim,

Brom-ketoxim-äthoxy-oxy-dihydropentanthren, 

das aus Alkohol in gelblichen Nädelchen krystallisirt, die in kaltem Alkali löslich sind. Beim Oximiren der fluorescirenden Substanz wurde dieselbe Verbindung erhalten, wie auch die Analysen No. 2—4 zeigen. Bei der letzteren Darstellung findet also in der alkoholischen Lösung gleichzeitig die Veresterung statt.

I. 0.1320 g Sbst.: 0.0747 g AgBr. — II. 0.1884 g Sbst.: 0.3729 g CO_2, 0.0717 g H_2O. — III. 0.1674 g Sbst.: 0.0947 g AgBr. — IV. 0.1500 g Sbst.: 5.4 ccm N (19°, 754 mm).

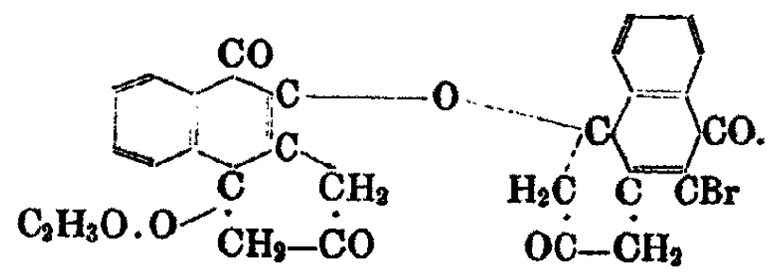
$C_{15}H_{14}BrO_3N$. Ber. C 53.57, H 4.13, Br 23.81, N 4.13.
Gef. » 53.98, » 4.23, » 24.08, 24.07, » 4.11.

Nicht so einfach ist das Verhältniss beim Acetyliren der fluorescirenden Verbindung. Das dabei erhaltene Product wird, wenn man bei der Darstellung die Temperatur nicht über 55—60° steigen lässt, zwar nur in Flocken erhalten, die aber gut aussehen und sich durch Lösen in Benzol und partielle Fällung mit Ligroïn reinigen lassen. Die Analysen aus getrennten Darstellungen gaben stets dieselben Zahlen, die zur Formel $C_{28}H_{19}BrO_7$ stimmen.

0.1520 g Sbst.: 0.0501 g AgBr. — 0.1836 g Sbst.: 0.4095 g CO_2, 0.0650 g H_2O. — 0.1918 g Sbst.: 0.4329 g CO_2, 0.0669 g H_2O. — 0.1813 g Sbst.: 0.0626 g AgBr.

$C_{28}H_{19}BrO_7$. Ber. C 61.24, H 3.47, Br 14.62.
Gef. » 60.83, 61.55, » 3.93, 3.87, » 14.02, 14.69.

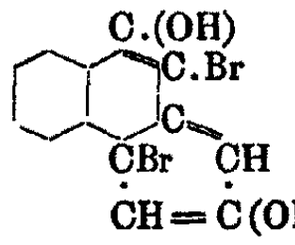
Die Constitution der Verbindung dürfte demnach die folgende sein:



Die Verbindung ist wohl so zu Stande gekommen, dass 2 Moleküle der nach der Formel III gestalteten fluorescirenden Verbindung unter Abspaltung eines Atoms Brom des einen mit dem Hydroxyl-

wasserstoff des anderen Moleküls anhydridartig zusammengetreten sind, und gleichzeitig Acetylirung stattgefunden hat.

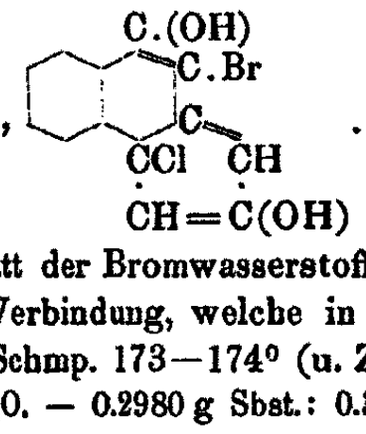
Ersatz eines Hydroxyls in der fluorescirenden Verbindung durch Halogene oder durch Wasserstoff.

Dibrom-dioxy-pentanthren, 

Zur Suspension der fluorescirenden Verbindung im 10-fachen Gewicht Eisessig fügt man Bromwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.49, wodurch nach vorübergehender Lösung die Ausscheidung der neuen Verbindung erfolgt. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 174° (u. Zers.). Unlöslich in Soda, löslich in kaltem, wässrigem Alkali. Ueber die Fluorescenz dieser, sowie der beiden nächsten Verbindungen bei der Einwirkung schwach alkalischer Mittel, ist schon oben berichtet worden.

0.1808 g Sbst.: 0.2942 g CO_2, 0.0432 g H_2O. — 0.1712 g Sbst: 0.1800 g AgBr.

$C_{13}H_8Br_2O_2$. Ber. C 43.82, H 2.25, Br 44.94.
Gef. » 44.39, » 2.65, » 44.74.

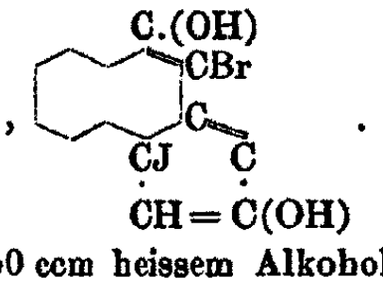
Chlor-brom-dioxy-pentanthren, 

Wird bei dem gleichen Verfahren statt der Bromwasserstoffsäure Salzsäure genommen, so ensteht diese Verbindung, welche in ihren Eigenschaften der vorigen sehr gleicht. Schmp. 173—174° (u. Zers.).

0.1860 g Sbst.: 0.3366 g CO_2, 0.0501 g H_2O. — 0.2980 g Sbst.: 0.3131 g AgCl + AgBr.

$C_{13}H_8ClBrO_2$. Ber. C 50.07, H 2.58, Cl + Br 37.07.
Gef. » 49.36, » 2.93, » 36.61.

Mit Jodwasserstoffsäure erhält man dagegen nicht die entsprechende Jodverbindung. Doch kann man diese durch Einwirkung von Jodkalium auf die Chlorbromverbindung darstellen.

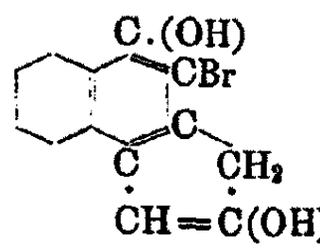
Brom-jod-dioxy-pentanthren, 

Zu 2.5 g Chlorbromverbindung in 50 ccm heissem Alkohol setzt man 20 ccm einer 10-procentigen wässrigen Jodkaliumlösung hinzu.

Die Verbindung scheidet sich bald in gelblichen Nädelchen aus, die in Alkohol schwer löslich sind und bei 119° u. Zers. schmelzen.

0.1729 g Sbst.: 0.1810 g AgBr + AgJ.

$C_{13}H_8BrJO_2$. Ber. (Br+J) 51.36. Gef. (Br+J) 51.23.

Brom-dioxy-pentanthren, 

entsteht, wenn man wie bei der Darstellung der Dibromverbindung verfährt, aber statt der Bromwasserstoffsäure ihr gleiches Volumen farbloser Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7) in Anwendung bringt. Die Lösung färbt sich von ausgeschiedenem Jod dunkel, worauf die Verbindung auskrystallisirt. Nach dem Abfiltriren und Entfernen des anhängenden Jods durch etwas schweflige Säure wird aus Alkohol krystallisirt. Jodfreie, farblose, bei 192° u. Zers. schmelzende Nädelchen. In wässrigem Alkali anfangs ohne Fluorescenz löslich, als Zeichen, dass die Verbindung an sich nicht fluorescirt; ganz allmählich tritt Fluorescenz ein, ohne dass sich der entstehende Körper fassen lässt. In concentrirter Schwefelsäure mit grüngelber Fluorescenz löslich.

0.2011 g Sbst.: 0.4166 g CO_2, 0.0662 g H_2O. — 0.1819 g Sbst.: 0.1245 g AgBr.

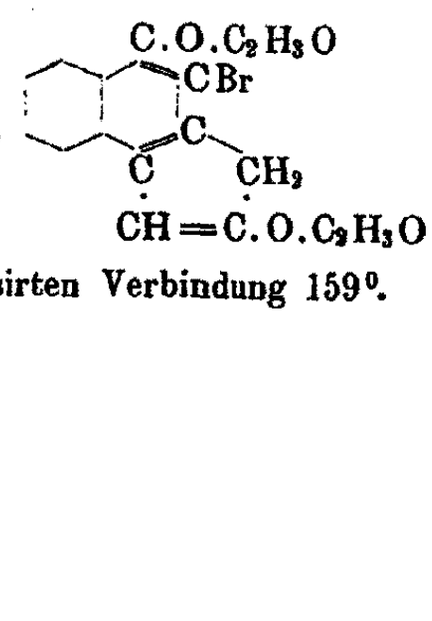
$C_{13}H_9BrO_2$. Ber. C 56.32, H 3.25, Br 28.88.
Gef. » 56.49, » 3.65, » 29.12.

Diese Verbindung ist also ein Reductionsproduct der fluorescirenden Substanz. Aus der Letzteren erhält man sie daher auch ebenso gut bei der Reduction mit Zinkstaub in alkoholischer oder Eisessig-Lösung.

0.1905 g Sbst.: 0.3941 g CO_2, 0.0610 g H_2O. — 0.1752 g Sbst.: 0.1189 g AgBr.

Gef. C 56.28, H 3.55, Br 28.86.

Für die vorstehende Verbindung ist eine Vertheilung der Wasserstoffatome angenommen, in der der Naphtalinkern wieder mit seinen gewöhnlichen Bindungen auftritt. Für diese Formel spricht die bei der Acetylirung dieser Verbindung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehende Diacetylverbindung.

Brom-diacetoxy-pentanthren, 

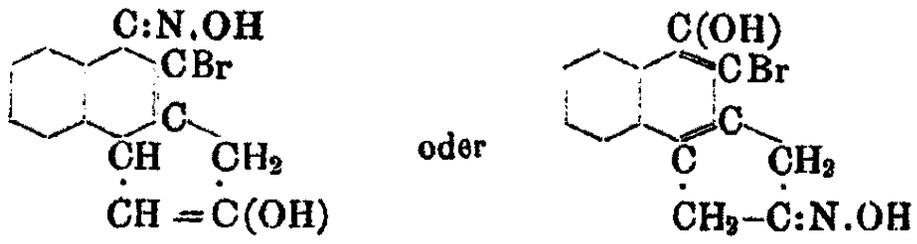
Schmp. der aus Alkohol krystallisirten Verbindung 159°.

0.1711 g Sbst.: 0.3550 g CO_2, 0.0581 g H_2O. — 0.1920 g Sbst.: 0.1008 g AgBr. — 0.1869 g Sbst.: 0.0963 g AgBr.

$C_{17}H_{13}BrO_5$. Ber. C 56.53, H 3.60, Br 22.16.
Gef. » 56.58, » 3.77, » 22.26, 21.94.

Dem Hydroxylamin gegenüber reagirt aber das Bromdiketopentanthren in seiner tautomeren Form, indem

Brom-ketoxim-oxy-dihydropentanthren,



entsteht. Zu seiner Darstellung wird 1 g des Bromdioxypentanthrens, welches hierfür ganz rein sein muss, in 25—30 ccm Alkohol mit 1 g in möglichst wenig Wasser gelöstem Hydroxylaminchlorhydrat kurz aufgekocht, dann mit Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Gelbliche Nädelchen.

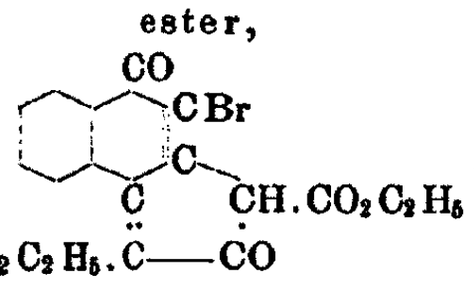
0.1680 g Sbst.: 0.3309 g CO_2, 0.0531 g H_2O. — 0.1488 g Sbst.: 0.0960 g AgBr. — 0.1464 g Sbst.: 6 ccm N bei 19° und 760 mm.

$C_{13}H_{10}BrO_2N$. Ber. C 53.42, H 3.42, Br 27.39, N 4.79.
Gef. » 53.72, » 3.51, » 27.45, » 4.71.

In dem Bromdioxypentanthren suchten wir auch noch, das Brom zu resubstituiren, um von der so erhaltenen Verbindung zu dem der Gruppe zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff, dem Pentanthren selbst, zu gelangen. Die Resubstitution vollzieht sich mit Natriumamalgam ausserordentlich langsam, erst in ungefähr 8 Tagen. Aber das Product ist so luftempfindlich, dass die Lösung selbst bei möglichstem Luftabschluss tief dunkel wird und das Product leicht verharzt. Etwas besser erhielten wir das Resubstitutionsproduct mit Aluminiumamalgam oder beim Erhitzen mit Zinkstaub und Eisessig im Rohr auf 190°. Der Rohrinhalt wird dann stark mit Wasser verdünnt, der abfiltrirte Niederschlag noch feucht mit Toluol ausgezogen und mit Ligroïn gefällt. Die bromfreie Verbindung bildet grauweisse amorphe Flocken. Beim Erhitzen auf dem Platinblech bläht sie sich, ohne zu destilliren oder zu sublimiren, zu einer voluminösen, schwerverbrennlichen Kohle auf. Hiernach war die Aussicht, bei der Destillation über Zinkstaub ein brauchbares Resultat zu erhalten, sehr gering. Dem entsprach auch der Versuch, welcher nur sehr geringe Mengen Destillat, jedenfalls von tiefergehenden Spaltungsproducten, ergab. Offenbar sind bei der Resubstitution eine Anzahl Moleküle, vielleicht durch Sauerstoffbindung, zusammengetreten, sodass in dem Resubstitutionsproduct nicht mehr das ursprüngliche Molekül vorliegt.

Aus den in der Einleitung angegebenen Gründen wurde die folgende Verbindung untersucht, welche die als Ursache der Fluorescenz angesehene Hydroxylgruppe nicht besitzt, und die deshalb keine Fluorescenz mehr zeigen darf.

Brom-diketo-dihydropentanthren-dicarbonsäurediäthylester,



Bei der Darstellung dieser Verbindung ist acetessigesterfreier Acetondicarbonsäureester anzuwenden, da man sonst die aus Ersterem entstehende fluorescirende Substanz beigemischt erhält. Hat man hierauf geachtet, so entsteht die neue Verbindung leicht bei Anwendung von 2 Mol. Dibromnaphtochinon auf 3 Mol. Acetondicarbonsäureester mit nicht mehr als 3 Mol. Natriumäthylat in der gewohnten Weise, wobei die anfangs blaue Farbe schnell in grünbraun umschlägt. Zweckmässig impft man mit einigen vorräthigen Krystallen der Verbindung. Kleine gelbliche Nädelchen vom Schmp. 157°. Schwer löslich in Alkohol. Mit Spuren Alkali, besser Cyankalium, entsteht eine schön blaue Färbung, ohne Fluorescenz.

0.1845 g Sbst.: 0.3629 g CO_2, 0.0631 g H_2O. — 0.1895 g Sbst.: 0.0855 g AgBr.

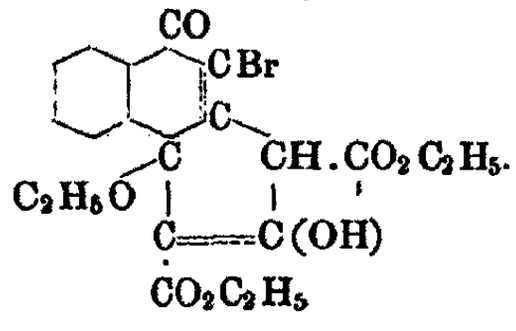
$C_{19}H_{15}BrO_6$. Ber. C 54.41, H 3.58, Br 19.09.

Gef. » 54.54, » 3.80, » 19.19.

Die Formel der Verbindung stimmt mit der von Michel für die entsprechende Chlorverbindung gefundenen.

Auch die übrigen Reactionen der fluorescirenden Substanz zeigt der Bromdiketodihydropentanthrendicarbonsäureester nicht. Beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure verändert er sich nicht, ebensowenig bei der Einwirkung von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure in Eisessig, wobei lediglich die unveränderte Verbindung zurückerhalten wird.

Brom-keto-oxy-äthoxy-dihydropentanthren-dicarbonsäurediäthylester,



Lässt man die alkoholische Lösung der vorigen Verbindung mit Natriumäthylatlösung stehen, so geht die blaue Farbe in braun über,

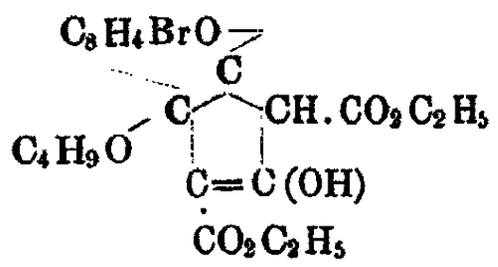
und nach $^1/_4$—$^1/_2$ Std. ist das Product verändert. Die neue Verbindung wird durch Ansäuern und Zusatz von Wasser gefällt. Sehr leicht in Alkohol lösliche Nädelchen, die bei 135—137° schmelzen. Im Gegensatz zu der vorigen, ist diese Verbindung in wässriger Soda spielend löslich.

0.1718 g Sbst.: 0.3440 g CO_2, 0.0734 g H_2O. — 0.1443 g Sbst.: 0.0585 g AgBr. — 0.1443 g Sbst.: 0.0564 g AgBr.

$C_{21}H_{21}BrO_7$. Ber. C 54.19, H 4.52, Br 17.21.
Gef. » 54.77, » 4.76, » 17.25, 16.63.

Die Ausgangsverbindung hat demnach durch Vermittelung des Natriumäthylats 1 Mol. Alkohol aufgenommen, wonach der neuen Verbindung wohl die obige Constitution zukommt. Sie fluorescirt nicht, ebensowenig wie die gleichgebauten Aether der fluorescirenden Substanz.

Brom-keto-oxy-isobutoxy-dihydropentanthren-dicarbonsäurediäthylester,



Wendet man in vorstehendem Versuch statt Natriumäthylat Natriumisobutylat an, so erhält man die entsprechende Isobutylverbindung.

Gelbliche Nädelchen aus verdünnter Essigsäure. Schmp. 142—144°.

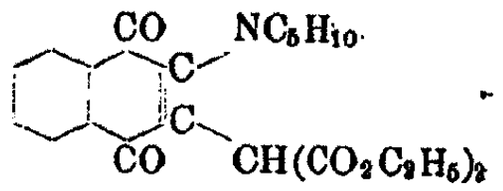
0.1844 g Sbst.: 0.3709 g CO_2, 0,0838 g H_2O. — 0.1719 g Sbst.: 0.0652 g AgBr. — 0.1648 g Sbst.: 0.3335 g CO_2, 0.0729 g H_2O.

$C_{23}H_{25}BrO_7$. Ber. C 55.98, H 5.07, Br 16.23.
Gef. » 54.85, 55.18, » 5.05, 4.92, » 16.14.

Zum Schluss seien hier noch einige Verbindungen angeführt, welche wir zur Vervollständigung der Kenntniss der malonesterartigen Verbindungen der halogenirten Chinone dargestellt haben. Da wir mit dem Aethylamin und mit primären Basen aus Brom-α-naphtochinonmalonester durch Austritt von Alkohol neue Ringschlüsse erhalten hatten[1]), war es für die Sicherung der Constitution dieser Verbindungen erwünscht, die Reaction einer secundären Base auf Brom-α-naphtochinonmalonester kennen zu lernen, und zu zeigen, dass hierbei kein Alkoholaustritt stattfindet, wegen der Unmöglichkeit, mit dem Basenrest einen Ringschluss zu bilden. Als secundäre Base wurde das Piperidin gewählt.

[1]) Diese Berichte 32, 919 u. 921 [1899].

Piperido-α-naphtochinon-malonsäureäthylester,



Zu 2.5 g Bromnaphtochinonmalonester (1 Mol.) in 15 ccm Alkohol werden 1.5 g (3 Mol.) Piperidin hinzugefügt. Die schön blaue Lösung scheidet bald einen violetten Niederschlag ab. Zur Vollendung der Reaction lässt man 24 Stunden stehen, wobei die Lösung roth wird. Essigsäure- und Wasser-Zusatz fällt die Verbindung als rothes Harz, das in Alkohol wie in Aether spielend löslich ist. Durch Verdunsten der letzteren Lösung kann man sich leicht einige Krystalle der Substanz verschaffen. Im Besitz derselben lässt sich die alkoholische Lösung des rothen Harzes durch Wasser sofort krystallisirt und sehr rein ausfällen. Ausbeute quantitativ. Alizarinähnliche, rothe Nadeln, Schmp. 99°. In alkoholischem Alkali ist die Substanz mit rothvioletter Farbe löslich, in wässrigem Alkali löst sie sich nicht.

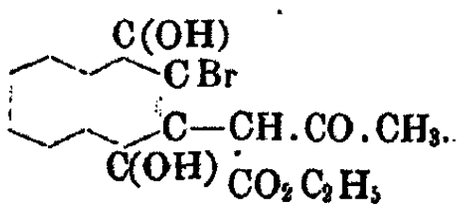
0.2024 g Sbst.: 0.4911g CO_2, 0.1198 g H_2O. — 0.2014 g Sbst.: 6.9 ccm N (18°, 745 mm).

$C_{22}H_{25}NO_6$. Ber. C 66.17, H 6.26, N 3.51.
Gef. » 66.17, » 6.42, » 3.82.

Ein Alkoholaustritt und Ringschluss hat hier also nicht stattgefunden.

Wie wir dies für die übrigen zahlreichen Functionen gethan haben, so schien es uns auch erwünscht, einige unserer malonesterartigen Naphtochinonderivate noch auf die Reactionsfähigkeit der Chinonsauerstoffe zu prüfen. Diese reduciren sich in der That sehr leicht durch nascirenden Wasserstoff und Zinkstaub in eisessigsaurer oder saurer alkoholischer Lösung. Man erhält farblose Substanzen, die sich in Alkali farblos lösen; schüttelt man die alkalische Lösung derselben, am besten auf Zusatz von Alkohol, mit Luft, so nimmt sie bald die blaue Farbe an, welche der alkalisch-alkoholischen Lösung des Ausgangsmaterials eigen ist. Die neuen Verbindungen sind also die regelmässigen Leukoverbindungen und enthalten je 2 Wasserstoffe mehr als die zugehörigen Chinone.

Brom-α-hydronaphtochinon-acetessigester,

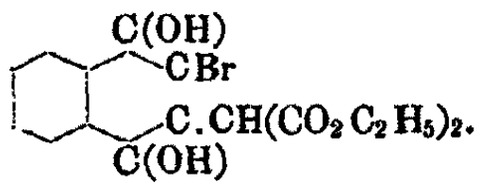


Farblose Nadeln, Schmp. 125° u. Zers.

0.1990 g Sbst.: 0.3797 g CO_2, 0.0741 g H_2O. — 0.1909 g Sbst.: 0.0987 g AgBr.

$C_{16}H_{15}BrO_5$. Ber. C 52.32, H 4.09, Br 21.80.
Gef. » 51.81, » 4.12, » 22.00.

Brom-α-hydronaphtochinon-malonsäureester,

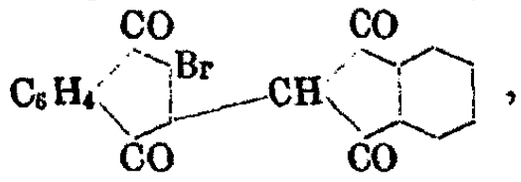


Farblose Nädelchen, Schmp. 130° u. Zers.

0.1967 g Sbst.: 0.3744 g CO_2, 0.0641 g H_2O. — 0.1980 g Sbst.: 0.3704 g CO_2, 0.0806 g H_2O. — 0.1923 g Sbst.: 0.0889 g AgBr.

$C_{17}H_{17}BrO_6$. Ber. C 51.38, H 4.29, Br 20.15.
Gef. » 51.91, 51.02, » 3.62, 4.52, » 19.67.

Brom-α-naphtochinon-diketohydrinden,



entsteht beim Erhitzen von Dibromnaphtochinon und Natriumdiketohydrindencarbonsäureester in alkoholischer Lösung im Rohr auf 150°. Gelbe Nadeln, Schmp. 278°, mit alkoholischem Alkali schön violette Lösung.

$C_{19}H_9BrO_4$. Ber. C 59.84, H 2.36, Br 21.00.
Gef. » 59.71, » 2.50, » 20.74.

Werfen wir zum Schluss dieser Arbeitsserie noch einen Blick auf die in den letzten Jahren gewonnenen Resultate des Einen von uns und seiner Schüler in der Malonestergruppe der halogenirten Indone und Chinone, so zeigen sich namentlich die Derivate der 2.3-Dihalogen-α-naphtochinone zu neuen Ringbildungen namentlich von Fünfringen, sehr geneigt. Diese Ringschlüsse kommen dadurch zustande, dass die o-Halogenatome, oder ein Halogenatom und die benachbarte Ketogruppe die beiden Anknüpfungsstellen des neuen Ringes bilden. Bei 3.4-Halogen-β-naphtochinonen und bei den Dihalogenindonen tritt die Ringbildung weitaus seltener ein, weil die Halogenatome und Ketogruppen weniger reactionsfähig vertheilt sind. Hauptsächlich sind neue Kohlenstoff- und Stickstoff-Kohlenstoff-Ringe beobachtet worden.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

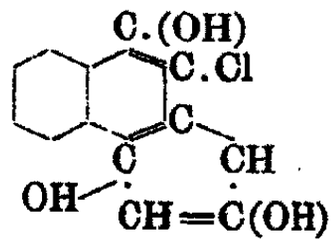
235. A. Bertheim: Ueber die fluorescirende Verbindung aus Chlor-α-naphtochinonacetessigester.

(Eingegangen am 15. Mai 1901.)

Im Anschluss an die Arbeit der Herren C. Liebermann und Th. Lanser theile ich im Folgenden das von mir in der Chlorreihe angesammelte, einschlägige Material mit. Das als Ausgangsmaterial dienende 2.3-Dichlor-α-naphtochinon, welches ich anfangs nach Graebe[1]) aus Martiusgelb herstellte, habe ich später auf Veranlassung des Hrn. Dr. Th. Lanser aus α-Naphtochinon dargestellt, das man sowohl als leicht zugängliches, rohes, naphtalinhaltiges Präparat, wie in reinem Zustande anwenden kann. Für die Darstellung leitet man in die siedende Lösung von 1 Theil α-Naphtochinon im sechsfachen Gewicht Eisessig für 50-procentiges, im zehnfachen Gewicht für reines, Naphtochinon, unter Zusatz von ½ Theil Jod, Chlor ein. Das Dichlornaphtochinon krystallisirt dann beim Erkalten sogleich in einer Ausbeute von 90 pCt. der theoretisch berechneten Menge und in reiner Form aus, wodurch sich dies Verfahren vortheilhaft vor dem früheren auszeichnet.

Beim Behandeln des von Michel[2]) dargestellten Chlornaphtochinonacetessigesters mit starkem Alkali, entsteht, gerade so wie bei dem entsprechenden Versuch von Liebermann[3]) in der Bromreihe, eine durch die prächtige Fluorescenz ihrer alkalischen Lösung ausgezeichnete Verbindung, das

Chlor-trioxy-pentanthren (fluorescirende Verbindung),



Gelbe, krystallinische, bei 140° (unter Zersetzung) schmelzende Blättchen.

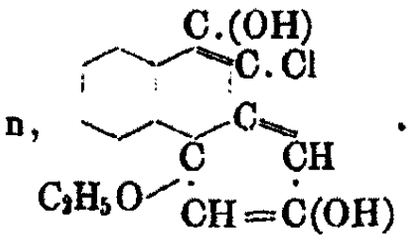
0.1898 g Sbst.: 0.1063 g AgCl. — 0.1935 g Sbst.: 0.4510 g CO_2, 0.0684 g H_2O.

$C_{13}H_9O_3Cl$. Ber. C 62.78, H 3.62, Cl 14.29.
Gef. » 63.58, » 3.96, » 13.85.

Die folgenden Abkömmlinge des Chlortrioxypentanthrens wurden, soweit nichts Besonderes angegeben ist, analog den entsprechenden Verbindungen in der vorstehenden Arbeit von Liebermann und Lanser dargestellt.

---

[1]) Ann. d. Chem. 149, 3.
[2]) Diese Berichte 33, 2404 [1900]. [3]) Diese Berichte 33, 574 [1900].

Chlor-dioxy-äthoxy-pentanthren, 

Bernsteingelbe Tafeln vom Schmp. 175—176°. Aus Benzol umkrystallisirbar.

0.2032 g Sbst.: 0.4804 g CO_2, 0.0936 g H_2O. — 0.2032 g Sbst.: 0.1063 g AgCl.

$C_{15}H_{13}O_3Cl$. Ber. C 65.10, H 4.70, Cl 12.84.
Gef. » 64.49, » 5.15, » 12.93.

Ebenso wurde unter Anwendung von Methylalkohol und verdünnter Schwefelsäure das

Chlor-dioxy-methoxy-pentanthren

erhalten. Hellgelbes Krystallpulver (aus Benzol) vom Schmp. 162—164°.

0.1766 g Sbst.: 0.0991 g AgCl.

$C_{14}H_{11}O_3Cl$. Ber. Cl 13.52. Gef. Cl 13.87.

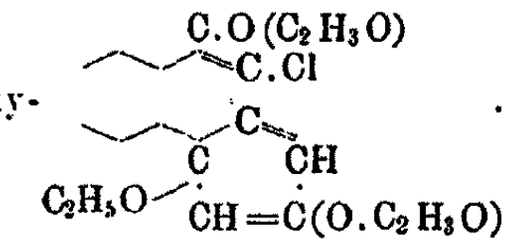
Chlor-dioxy-isobutoxy-pentanthren.

Bei dem entsprechenden Versuch in der Isobutylreihe scheidet sich das Reactionsproduct zunächst harzig aus.

In Aceton aufgenommen, fällt auf vorsichtigen Wasserzusatz die Verbindung krystallinisch aus. Aus Benzol bildet sie Blättchen vom Schmp. 140—141°.

0.1885 g Sbst.: 0.0903 g AgCl.

$C_{17}H_{17}O_3Cl$. Ber. Cl 11.66. Gef. Cl 11.84.

Chlor-diacetoxy-äthoxy-pentanthren, 

Das Acetylirungsproduct des Chlordioxyäthoxypentanthrens krystallisirt aus Alkohol in bernsteingelben Täfelchen vom Schmp. 152—153.5°.

0.1967 g Sbst.: 0.4557 g CO_2, 0.0804 g H_2O. — 0.1865 g Sbst.: 0.0788 g AgCl.

$C_{19}H_{17}O_5Cl$. Ber. C 63.24, H 4.72, Cl 9.85.
Gef. » 63.20, » 5.14, » 10.45.

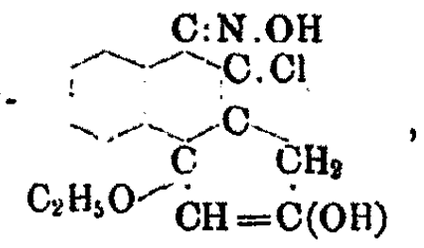
Chlor-diacetoxy-isobutoxy-pentanthren.

Die entsprechende Acetylverbindung des Isobutyläthers bildet ein weisses Krystallpulver (aus Aceton und Wasser). Schmp. 149°.

0.1799 g Sbst.: 0.4299 g CO_2, 0.0977 g H_2O. — 0.1807 g Sbst.: 0.0695 g AgCl.

$C_{21}H_{21}O_5Cl$. Ber. C 64.86, H 5.41, Cl 9.14.
Gef. » 65.19, » 6.08, » 9.51.

Chlor-ketoxim-oxy-äthoxy-dihydropentanthren,



entsteht beim kurzen Kochen der alkoholischen Lösung der fluorescirenden Verbindung mit Hydroxylaminchlorhydrat. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in hellgelben Nädelchen, die sich beim Erhitzen zersetzen, ohne zu schmelzen.

0.1901 g Sbst.: 0.4321 g CO_2, 0.0927 g H_2O. — 0.1967 g Sbst.: 8.4 ccm N (20.5°, 755.8 mm). — 0.1703 g Sbst.: 0.0826 g AgCl.

$C_{15}H_{14}NClO_3$. Ber. C 61.75, H 4.80, N 4.80, Cl 12.18.
Gef. » 62.00, » 5.46, » 4.87, » 11.99.

Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Chlordioxyäthoxypentanthren oximirt.

0.1462 g Sbst.: 0.0715 g AgCl. — 0.2153 g Sbst.: 9 ccm N (19°, 769 mm).
Gef. N 4.88, Cl 12.09.

Acetylverbindung des Chlortrioxypentanthrens.

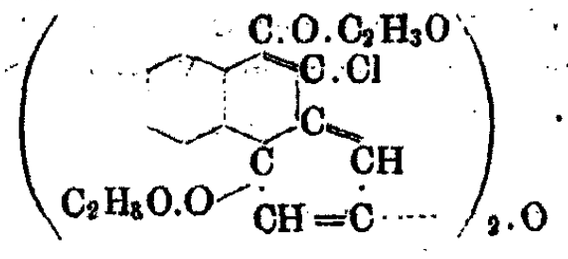
Durch längeres Erwärmen der fluorescirenden Verbindung mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 55° erhält man ein Product, das durch Umfällen aus Benzol- oder Chloroform-Ligroïn gereinigt werden kann. Die Analysen wurden mit Material von verschiedenen Darstellungen ausgeführt, wobei immer gleich bleibende Zahlen erhalten wurden.

I. 0.1313 g Sbst.: 0.0579 g AgCl. — II. 0.1758 g Sbst.: 0.4120 g CO_2, 0.0650 g H_2O. — 0.1219 g Sbst.: 0.0550 g AgCl. — III. 0.2052 g Sbst.: 0.4774 g CO_2, 0.0787 g H_2O. — 0.1414 g Sbst.: 0.0637 g AgCl. — IIIa. 0.2496 g Sbst.: 0.5784 g CO_2, 0.0913 g H_2O.

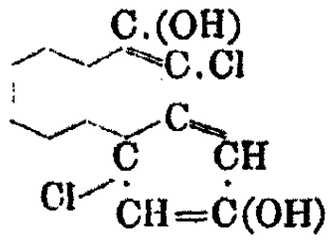
$C_{34}H_{24}O_9Cl_2$.
Ber. C 63.06, H 3.71, Cl 10.97.
Gef. » 63.93, 63.46, 63.21, » 4.14, 4.29, 4.09, » 10.90, 11.16, 11.14.

Die Verbindung dürfte so entstanden sein, dass zwei Moleküle der fluorescirenden Verbindung unter Wasseraustritt zusammengetreten

und die vorhandenen Hydroxyle acetylirt worden sind, etwa entsprechend der Formel:



Dichlor-dioxy-pentanthren,



Aus der fluorescirenden Verbindung mit Salzsäure in Eisessig dargestellt. Feine, schwach gelbliche Nädelchen aus Benzol-Ligroïn, Schmp. 180° (u. Zers.).

0.1727 g Sbst.: 0.3704 g CO_2, 0.0545 g H_2O. — 0.1439 g Sbst.: 0.1522 g AgCl.

$C_{13}H_8O_2Cl_2$. Ber. C 58.43, H 3.00, Cl 26.59.
Gef. » 58.50, » 3.53, » 26.15.

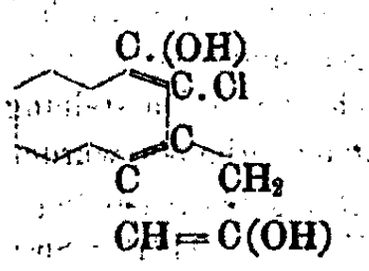
Chlor-brom-dioxy-pentanthren.

Wie die vorige Verbindung in Eisessig mit Bromwasserstoffsäure dargestellt. Gelbe, stark glänzende Krystalle aus Benzol vom Schmp. 168—170° (u. Zers.). Isomer mit der gleichnamigen Verbindung von Liebermann und Lanser, in welcher nur die Chlor- und Brom-Stellung vertauscht ist.

0.1880 g Sbst.: 0.3501 g CO_2, 0.0548 g H_2O. — 0.3021 g Sbst.: 0.3161 g AgCl + AgBr. — 0.2046 g Sbst.: 0.3810 g CO_2, 0.0502 g H_2O.

$C_{13}H_6O_2ClBr$. Ber. C 50.08, H 2.57, Cl + Br 37.08.
Gef. » 50.80, 50.80, » 3.26, 2.75, » 36.45.

Chlor-dioxy-pentanthren,



Entsteht bei der Reduction der fluorescirenden Verbindung mit Jodwasserstoffsäure oder Zinkstaub in Eisessig. Aus Alkohol weisse, verfilzte Nädelchen vom Schmp. 185°.

0.2026 g Sbst.: 0.4998 g CO_2, 0.0829 g H_2O. — 0.1918 g Sbst.: 0.1202 g AgCl.

$C_{13}H_9O_2Cl$. Ber. C 67.10, H 3.87, Cl 15.27.
Gef. » 67.22, » 4.58, » 15.86.

Chlor-diacetoxy-pentanthren.

Die zugehörige Acetylverbindung krystallisirt in weissen Nädelchen vom Schmp. 152—156°.

0.2030 g Sbst.: 0.4794 g CO_2, 0.0847 g H_2O. — 0.2035 g Sbst.: 0.0923 g AgCl.

$C_{17}H_{13}O_4Cl$. Ber. C 64.46, H 4.11, Cl 11.22.
Gef. » 64.42, » 4.65, » 11.21.

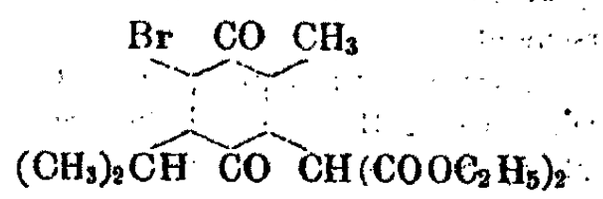
Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

236. J. Hoffmann: Ueber einige Derivate des Dibromthymochinons.

(Eingegangen am 15. Mai 1901.)

In einer auf Veranlassung des Herrn Professor C. Liebermann ausgeführten Untersuchung über das Verhalten des Dibromthymochinons gegen malonesterartige Verbindungen bin ich auf ein merkwürdiges Verhalten des Dibromthymochinons gestossen, welches ich im Anschluss an die malonesterartige Verbindung hier mittheilen möchte.

Bromthymochinonmalonsäurediäthylester,



1 Mol.-Gew. Dibromthymochinon wird in Alkohol suspendirt und ein Gemisch von 2 Mol.-Gew. Malonester und 2 Atom.-Gew. Natrium in absolutem Alkohol zugesetzt. Das Reactionsgemisch färbt sich alsbald tiefblau. Man lässt unter wiederholtem Umschütteln ca. 1 Stunde stehen, filtrirt von unverändertem Dibromthymochinon ab, säuert das Filtrat an und verdünnt mit Wasser. Es scheidet sich alsbald ein rothbraunes Oel ab, das man, in Aether gelöst, sorgfältig entwässert, trocknet und nach Verjagung des Lösungsmittels andauernder Kälte aussetzt. Das Oel erstarrt hierbei theilweise zu gelben Krystallen, die, abgesaugt und dann aus Ligroïn umkrystallisirt, gelbe Nadeln vom Schmp. 78° ergaben.

0.2010 g Sbst.: 0.3740 g CO_2, 0.0947 g H_2O. — 0.1913 g Sbst.: 0.0906 g AgBr. — 0.1995 g Sbst.: 0.0960 g AgBr.

$C_{17}H_{21}O_8Br$. Ber. C 50.87, H 5.21, Br 19.92.
Gef. » 50.76, » 5.42, » 20.15, 20.01.

Das Baryumsalz des Bromthymochinonmalonsäureesters, $(C_{17}H_{20}O_6Br)_2Ba$, fällt aus der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung des Esters als ein amorphes, blaues Pulver aus, löslich in Benzol,

Alkohol, Aether. Für die Analyse wurde es durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn gereinigt.

0.2210 g Sbst.: 0.0534 g $BaSO_4$.

$C_{31}H_{40}O_{19}Br_2Ba$. Ber. Ba 14.21. Gef. Ba 14.52.

Auch andere Methylenverbindungen, wie Cyanessigester, Acetessigester geben mit Dibromthymochinon, die charakteristische Farbreaction, nur sind die Condensationsproducte zumeist Oele, aus denen sich keine brauchbaren Substanzen gewinnen liessen, indem die Oele selbst in Kältemischungen aus fester Kohlensäure und Aether nicht erstarrten.

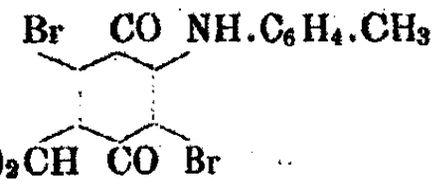
Im Weiteren untersuchte ich das Verhalten des Dibromthymochinons gegen *p*-Toluidin und Anilin, in der Hoffnung, ein Bromatom gegen diese Basen zu ersetzen, um dann das noch restirende Brom wieder gegen Methylenverbindungen reagiren zu lassen. Jedoch erwies sich der Reactionsverlauf als ein ganz anderer und höchst unerwarteter. Die alkoholischen Lösungen von 2 Mol.-Gew. Dibromthymochinon und 3 Mol.-Gew. *p*-Toluidin wurden kurze Zeit gekocht. Nach dem Erkalten schied sich eine Verbindung ab, die, aus Alkohol umkrystallisirt, dunkelviolette Nadeln bildete. Schmp. 195°. In Alkohol schwer löslich. Die Analysenzahlen führen zu einer Formel, nach welcher nicht ein Bromatom, sondern wider Erwarten die Methylgruppe des Bromthymochinons gegen den Toluidinrest ersetzt erscheint.

0.1788 g Sbst.: 0.3046 g CO_2, 0.0646 g H_2O. — 0.1780 g Sbst.: 0.3050 g CO_2, 0.0667 g H_2O. — 0.2028 g Sbst.: 0.3435 g CO_2, 0.0760 g H_2O. — 0.2170 g Sbst.: 6.7 ccm N (20°, 762 mm). — 0.1562 g Sbst.: 0.1416 g AgBr.

$C_{16}H_{15}Br_2O_2N$. Ber. C 46.48, H 3.63, N 3.38, Br 38.74.

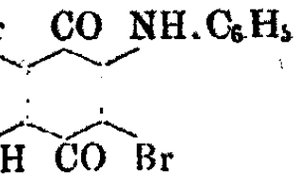
Gef. » 46.47, 46.74, 46.21, » 4.03, 4.19, 4.19, » 3.56, » 38.58.

Die Verbindung ist hiernach *p*-Toluido-dibrom-isopropylchinon:



Die Ausbeute an dieser Verbindung lässt immer viel zu wünschen übrig. Sie überschritt kaum 20—25 pCt. der theoretischen. Aus den schmierigen Mutterlaugen vermochte ich keine brauchbare Substanz abzuscheiden.

Anilido-dibrom-isopropyl-chinon,



entsteht in derselben Weise bei Anwendung von Anilin statt Toluidin. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es dunkelblaue Nadeln vom Schmp. 170°. Ausbeute wie beim Toluidinderivat.

0.1610 g Sbst.: 0.2695 g CO_2, 0.0575 g H_2O. — 0.1623 g Sbst.: 5.6 ccm N (25°, 756.3 mm). — 0.1466 g Sbst.: 0.1382 g AgBr.

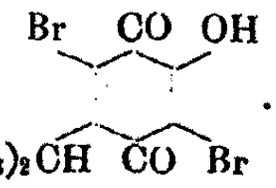
$C_{15}H_{13}Br_2O_2N$. Ber. C 45.11, H 3.26, N 3.50, Br 40.10.
Gef. » 45.66, » 3.99, » 3.86, » 40.12.

Hierbei darf nicht unerwähnt bleiben, dass Carstanjen[1]) beim Kochen von Anilin mit Dibromthymochinon eine Verbindung erhalten haben will, welcher er, ohne sie analysirt zu haben, die Formel eines Dianilidothymochinons zuschreibt.

Nach meinen mehrfach wiederholten Versuchen wird also trotz der Anwesenheit zweier Bromatome im Dibromthymochinon nicht eines derselben, sondern die in dem Kern stehende Methylgruppe durch den Toluidin- oder Anilin-Rest verdrängt. Anfangs wurde daher angenommen, dass die Reaction auf ein im Dibromthymochinon vorhandenes Nebenproduct zurückzuführen sein möchte. Ein solches war aber in dem angewandten Dibromthymochinon nicht nachzuweisen, welches sehr schön krystallisirt war und bei der Analyse ganz scharfe Zahlen lieferte[2]).

Die Richtigkeit der von mir für die *p*-Toluidido- bezw. Anilido-Verbindung angenommenen Formel wird durch die Verbindungen gestützt, welche man aus beiden Substanzen beim Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure unter Abspaltung von Toluidin bezw. Anilin erhält.

Dibrom-oxy-isopropyl-chinon,



3 g des oben beschriebenen Toluidids oder Anilids werden mit ca. 35 g 20-procentiger alkoholischer Schwefelsäure 2—3 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei, unter Aufhellung der Flüssigkeit, alles in Lösung geht. Auf Zusatz von Wasser zu der erkalteten Lösung scheiden sich dann lange, rothbraune Nadeln ab. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Aus Ligroïn umkrystallisirt, schmelzen sie bei 143°. Sie sind stickstofffrei.

0.2113 g Sbst.: 0.2588 g CO_2, 0.0547 g H_2O. — 0.1673 g Sbst.: 0.1935 g AgBr.

$C_9H_8Br_2O_3$. Ber. C 33.33, H 2.47, Br 49.38.
Gef. » 33.41, » 2.89, » 49.22.

Dass die Verbindung Säure- bezw. Phenol-Natur besitzt, ergiebt sich daraus, dass sie sich in verdünnten, wässrigen Alkalien, sowie in Ammoniak mit violetrother Farbe löst.

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 3, 57.
[2]) Die Untersuchung wird in meinem Laboratorium fortgesetzt.

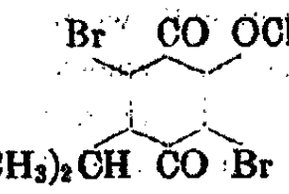
Liebermann.

Auf Zusatz von Silbernitrat zu der alkoholischen Lösung des Dibromoxyisopropylchinons erhält man das Silbersalz $(C_9H_7Br_2O_2)OAg$ in rothen Nadeln, die für die Analyse mehrere Tage lang bei 60—70° getrocknet wurden.

0.1440 g Sbst.: 0.0624 g AgBr.

$C_9H_7Br_2O_3Ag$. Ber. Ag 25.05. Gef. Ag 24.89.

Methoxy-dibrom-isopropyl-chinon,

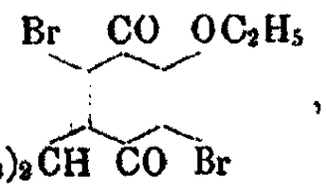


Das gut getrocknete Silbersalz wird, in Aether suspendirt, mit der 1½—2-fachen Menge Jodmethyl einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abfiltriren vom Jodsilber wird das Filtrat verdunstet, der Rückstand mit schwacher Sodalösung gewaschen und hierauf aus Methylalkohol umkrystallisirt. Man erhält die Substanz in gelben Blättchen vom Schmp. 62—63°, die in verdünntem Alkali unlöslich sind.

0.1413 g Sbst.: 0.1834 g CO_2, 0.0449 g H_2O. — 0.1482 g Sbst.: 0.1656 g AgBr.

$C_{10}H_{10}Br_2O_3$. Ber. C 35.50, H 2.95, Br 47.33.
Gef. » 35.41, » 3.55, » 47.55.

Aethoxy-dibrom-isopropyl-chinon,



wird mittels Jodäthyl auf dieselbe Weise wie der Methyläther erhalten; es krystallisirt aus Aethylalkohol in goldgelben Blättern vom Schmp. 59—60°. Unlöslich in verdünntem Alkali.

0.1574 g Sbst.: 0.2164 g CO_2, 0.0514 g H_2O. — 0.1600 g Sbst.: 0.1706 g AgBr.

$C_{11}H_{12}Br_2O_3$. Ber. C 37.78, H 3.40, Br 45.45.
Gef. » 37.51, » 3.65, » 45.38.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

237. C. Liebermann: Zur Färberei der oxydischen Beizen.

(Eingegangen am 15. Mai 1901.)

In der Revue générale des matières colorantes 5, 99 [1901] berichtet Hr. A. Buntrock, dass die Liebermann-Kostanecki'sche Regel, nach welcher von den Derivaten des Anthrachinons nur die Oxyderivate als Farbstoffe praktisch verwerthbar seien, und zwar nur dann, wenn sie mindestens zwei Hydroxyle in Orthostellung enthalten, wohl für das ältere Farbstoffmaterial gültig sei; aber angesichts der neuesten Entwickelung der Anthrachinonfarbenchemie sei diese Regel nicht mehr zutreffend. Es zeige sich nämlich, dass Anthrachinonfarbstoffe, welche Hydroxyle nicht in Orthostellung, ja selbst Hydroxyle überhaupt nicht enthielten, zum Färben gebeizter und ungebeizter Textilstoffe dienen und sehr werthvolle Farbstoffe sein könnten. Daher sei es nöthig, das Princip von Liebermann und Kostanecki auf die hydroxylhaltigen Farbstoffe zu beschränken, statt es auf alle Anthrachinonfarbstoffe auszudehnen.

Dieser Einspruch des Hrn. Buntrock rührt nun, wie ich zeigen werde, daher, dass Hr. Buntrock die Regel von Kostanecki und mir nicht ganz verstanden und unrichtig wiedergegeben hat.

Zunächst handelt unsere Regel[1]) überhaupt nur von Oxyderivaten, nicht von Anthrachinonderivaten allgemein. Der betreffende Satz unserer Abhandlung lautet wörtlich (diese Berichte 18, 2145): »Von den Oxyanthrachinonen färbt bekanntlich ein Theil die Beizen an und wird dadurch zu technisch sehr wichtigen Farbstoffen; ein anderer färbt die Beizen nicht.« Dies ist doch etwas ganz Anderes als was Hr. Buntrock unterstellt. Aus diesem Satz ergiebt sich auf's Deutlichste, dass unsere Regel mit keinem Wort behauptet, dass Anthrachinonfarbstoffe, auch wenn sie gar kein Hydroxyl enthalten, nicht doch praktisch höchst werthvolle Farbstoffe sein und thierische (albuminoïde) Fasern ohne Beize direct färben können. Eine solche Behauptung wäre ja auch gänzlich widersinnig, da sie die Anthrachinonfarbstoffe ganz ausser Connex mit allen übrigen Farbstoffen stellen würde, welche thierische Fasern direct anfärben, sobald sie die hierzu nöthigen Molekültheile enthalten, oder werthvolle Farbstoffe sind, auch wenn sie, wie beispielsweise Indigo auf Baumwolle, garnicht eigentlich färben, sondern nur in irgend einer Weise auf dem Stoff schönfarbig und dauerhaft festgehalten werden können.

Unsere Beizfärberegel bezieht sich vielmehr lediglich auf das Färben der oxydischen Beizen, namentlich der Eisen- und Thonerde-

[1]) Liebermann und v. Kostanecki, Ann. d. Chem. 240, 246 [1887] u. diese Berichte 18, 2145 [1885].

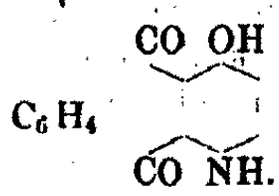
Beize[1]), am besten auf indifferenter, pflanzlicher Faser (Cellulose), wo andere Einflüsse als die chemischen zwischen beizendem Oxyd und Farbstoff wegen Indifferenz der Faser zurücktreten. Für diese, aber auch lediglich für diese Art der Färberei verlangt unsere Regel mindestens zwei freie Hydroxyle in Orthostellung. Mit der Färberei der thierischen Faser ohne Beize beschäftigt sich unsere Regel überhaupt garnicht.

Zur Begründung seines Einspruchs führt Buntrock drei Beispiele an, die unserer Regel zuwiderlaufen sollen.

1. Das Condensationsproduct von Chinizarin mit 2 Mol. Anilin, welches keine Hydroxylgruppe besässe, liefere eine Sulfosäure, die einen grünen, sehr echten Farbstoff darstelle, der ungebeizte und gebeizte Wolle in gleichen Tönen anfärbe.

Also färbt dieser Farbstoff Wolle ohne Beize, und wenn er die gebeizte Wolle mit denselben Tönen färbt, so zeigt dies, dass die Beize von dem Farbstoff überhaupt nicht verändert wird. Dieser Fall widerspricht also unserer Regel nicht, sondern bestätigt dieselbe.

2. Das Condensationsproduct mit 1 Mol. Anilin:



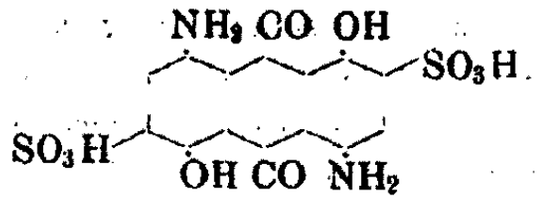
färbe nach der Sulfirung ungebeizte Wolle dunkelblau, chromirte grünblau.

Dieser Fall liegt ganz ähnlich wie der vorige; es handelt sich um gar keine Beizfärberei, da der Farbstoff Wolle direct färbt. Der grünere Ton der chromirten Wolle ist verständlich, da (unverändertes) Chromoxyd bekanntlich grün ist und so dessen Farbenton hinzukommt. Der Regel würde es selbst nichts verschlagen, wenn die Chrombeize mit anfärbte, denn die bei der Sulfirung eingetretene Sulfurylgruppe kann ja neben der Hydroxylgruppe stehen, und dann wird Chromoxyd auf Wolle, mit einem Wolle direct färbenden Farbstoffe, ev. leichter anfärben, da ja hier für die Festigkeit die starke Verwandtschaft von Faser zu Farbstoff hinzukommt.

[1]) Jetzt wird in der Praxis vielfach noch das besonders leicht färbende Chromoxyd, und in den Versuchslaboratorien werden manchmal zahlreiche andere beizende Oxyde (Sn, Co, Ni, Ur etc.) selbst seltener Erden (Th, Zr etc.) zu Proben auf die Eigenthümlichkeit der Beizfarbstoffe benutzt. Sie färben nicht alle gleich leicht an, sodass ein Farbstoff bisweilen auch schon die eine Beize anfärbt, die andere noch nicht. Dies steht aber in keinem eigentlichen Widerspruch zu unserer Anschauung, nachdem ich (diese Berichte 26, 1574 1893]) das Zustandekommen der Beizfärberei als ein Festigkeitsproblem — des grösstmöglichen Widerstandes des gefärbten Salzes gegen Dissociation — definirt habe.

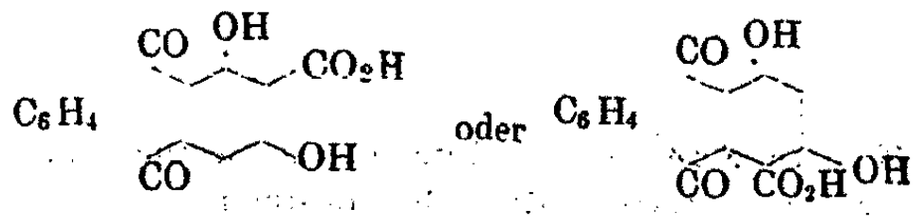
Nur das dritte und letzte Beispiel Buntrock's hängt mit unserer Regel wirklich zusammen;

3. soll nämlich die Diamidoanthrarufindisulfosäure von der Formel:



und eine ähnliche Diamidochrysazindisulfosäure die Thonerde- oder Chromoxyd-Beize auf Baumwolle färben.

Aber auch dieser Fall widerspricht keineswegs Kostanecki's und meiner Regel, sondern bestätigt sie vielmehr in einer erweiterten Form. Hier stehen zwar nicht, dem Wortlaut nach, zwei Hydroxyle benachbart, aber dem Sinne nach je 2 mal 2 saure Gruppen, je ein Hydroxyl und eine Sulfurylgruppe in dieser Stellung, die sich gemeinsam an der Salzbildung mit dem Beizoxyd bethätigen können. Dieser Fall steht daher dem schon von Kostanecki und mir[1]) hervorgehobenen des Beizenfärbens des Mujistins sehr nahe, welches die Carbonsäure des nicht färbenden Xanthopurpurins von der Constitution:



ist, und in welchem ein orthoständiges Hydroxyl und Carboxyl die Rolle der beiden Orthohydroxyle in der Beizfärberei spielen.

Wohlgemerkt soll damit nicht behauptet sein, dass die Sulfurylgruppe für die Beizfärberei überall von gleichem Effect wie ein Hydroxyl oder Carboxyl sei, vielmehr ist sie darin wegen der leichteren Löslichkeit, die sie meist den Salzen verleiht, im Allgemeinen minderwerthig gegenüber der Hydroxyl- oder Carboxyl-Gruppe. So färbt auch die den obigen Diamidoverbindungen zu Grunde liegende Anthrarufindisulfosäure und Chrysazindisulfosäure, die ich daraufhin untersucht habe, selbst die starke Thonerdebeize nur ziemlich schwach, dagegen andere Beizen: Thor-, Zirkon-, Beryll-Erde schon leidlich kräftig an. Aber in anderen Fällen, bei grösserer Schwerlöslichkeit der Salze mit den Beizoxyden, mag die Wirkung der Sulfurylgruppe schon besser sein. Längst hat ja auch schon v. Kostanecki darauf hingewiesen, dass andere saure Gruppen, z. B. die Oximgruppe, analog den Hydroxylen bei der Beizfärberei mitwirken können.

[1]) Ann. d. Chem. 240. 255 [1887].

Somit wären die Einwände Buntrock's gegen die Beizfärberegel sämmtlich widerlegt. Ob es begründetere Einwände in der neuerdings sehr gehäuften Patentliteratur giebt, ist schwer zu übersehen, weil das Verhalten der Farbstoffe gegen oxydische Beizen durchaus nicht immer streng gesondert mitgetheilt wird. Von sehr zahlreichen Widersprüchen ist mir indessen nichts bekannt. Auch wo solche vorzuliegen scheinen, wird sich aber eine genauere Untersuchung des Falles empfehlen, da nicht für alle patentirten Farbstoffe die Constitution angegeben, und wenn angegeben, nicht auch immer durchaus sicher ist.

Die Beizfärberegel halte ich für etwas noch nicht definitiv Abgeschlossenes, aber für ein entwickelungsfähiges Stück Erkenntniss auf dem schwierigen Gebiet der Färberei. Gut untersuchte widersprechende Fälle können die Theorie klären und erweitern. Die blosse, auf nicht zureichende Kenntniss unserer Regel aufgebaute Behauptung, dass die Regel für das neuere Material nicht mehr zutreffend sei, genügt aber zu ihrer Beseitigung nicht.

238. Martin Rohmer: Jodometrische Bestimmung der Antimonsäure und maassanalytische Bestimmung des Antimons neben Zinn.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 13. Mai 1901.)

Vor kurzer Zeit theilte ich in diesen Berichten[1]) mit, dass Arsensäure durch schweflige Säure bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure schnell und vollständig reducirt wird. Dieses Verhalten gestattete es, die von Emil Fischer[2]) angegebene Methode zur Scheidung des Arsens so zu modificiren, dass bei der Trennung des Arsens vom Antimon beide Elemente in der trivalenten Form erhalten werden und sich mittels Jodlösung volumetrisch bestimmen lassen. Die analysirten Lösungen enthielten das Antimon ursprünglich als Antimonsäure. Dass diese durch Schwefeldioxyd so leicht reducirt worden war, entsprach nicht den Angaben anderer Chemiker[3]), nach denen nämlich Antimonsäure ebenso wie Arsensäure durch Erwärmen und Kochen mit schwefliger Säure zum grössten Theil nicht reducirt

[1]) Diese Berichte 34, 33 1901].
[2]) Ann. d. Chem. 208, 182.
[3]) Z. f. angew. Chem. 1888, 155.

wird, und meine Versuche, eine durch Chlor oxydirte Antimonlösung im Strom von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff zu reduciren, führten auch zu einem mit den erwähnten Angaben im Einklang stehenden negativen Resultat. Die Anwesenheit von Bromwasserstoff musste also auch für die Reduction der Antimonsäure von wesentlicher Bedeutung sein. In der That ist die Reduction selbst grösserer Mengen Antimonsäure in kürzester Zeit beendigt, gleichgültig, ob die Lösung mit wässriger schwefliger Säure aufgekocht oder im Strom von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd erhitzt wird, wenn man nur anfangs etwas Bromwasserstoffsäure hinzugefügt hat.

Das Verfahren zur jodometrischen Bestimmung der Antimonsäure gestaltet sich also einfach folgendermaassen: Die in einem schief gestellten Rundkolben befindliche salzsaure Lösung wird mit 1 g Kaliumbromid und wässriger schwefliger Säure versetzt und nach Zugabe von Siedesteinchen kurze Zeit bis zur Entfernung des Schwefeldioxyds gekocht. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit Weinsäure versetzt, mit Natriumbicarbonat neutralisirt und dann mit Jodlösung titrirt.

Der Antimongehalt der zu den folgenden Versuchen benutzten Brechweinsteinlösung war durch mehrere Gewichtsanalysen festgestellt worden. Nach der Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure und Wegkochen des Chlors wurden die Proben in der beschriebenen Weise behandelt.

angew. Antimon:	gef. Antimon:	gesätt. schweflige Säure:
0.0042 g	0,0042 g	10 ccm
0.0083 »	0.0081 »	10 »
0.0413 »	0.0415 »	10 »
0.0825 »	0.0821 »	20 »
0.2888 »	0.2883 »	25 »

Mit Bezug auf die Oxydation des Antimontrioxyds zu Antimonsäure durch Jod nach Fr. Mohr findet sich in der Anleitung zur quantitativen, chemischen Analyse von Fresenius[1]) folgende Angabe:

»Giebt man Jodlösung bis zu derjenigen Blaufärbung hinzu, die nach 1/4 Stunde wieder verschwindet, so erhält man zwar übereinstimmende, aber zu hohe Resultate. Lässt man das erste Eintreten der röthlichen Färbung, welche beim Umrühren eine kurze Zeit bleibt, als Endreaction gelten, so erhält man die niedrigeren, richtigen Zahlen«.

Diese Arbeitsweise setzt grosse Uebung und Einstellung der Jodlösung auf Brechweinstein voraus. Beide Uebelstände fallen fort, wenn man, wie folgt, verfährt.

[1]) II. Bd., Analytische Belege, 76.

Zu der mit Natriumbicarbonat neutralisirten Antimonlösung setzt man etwa 1 ccm der $^1/_{20}$-normalen Jodlösung im Ueberschuss hinzu; die gelbgefärbte Flüssigkeit wird mit Stärkelösung versetzt. Nun lässt man eine der Jodlösung entsprechende Natriumthiosulfatlösung hinzufliessen, bis der leicht erkennbare Farbenumschlag von rosaviolet in farblos eintritt. Eine auf Kaliumjodat eingestellte Jodlösung zeigte so diejenige Menge Antimon an, welche nach mehreren gewichtsanalytischen Bestimmungen darin enthalten war.

Kocht man eine durch Chlor oxydirte salzsaure Lösung von Zinn nach Zusatz von Kaliumbromid mit schwefliger Säure bis zur Entfernung der Letzteren, versetzt mit Weinsäure und einem Ueberschuss von Natriumbicarbonat, so färbt sich die völlig klare Lösung bei Gegenwart von Stärke durch einen Tropfen Jodlösung sofort blau. Behandelt man eine Zinn und Antimon enthaltende Lösung in der gleichen Weise, so wird viel weniger Jodlösung verbraucht als der Antimongehalt erwarten lässt, und zwar wird um so mehr Jodlösung beansprucht, je langsamer man sie hinzufliessen lässt. Schüttelt man die durch eine ungenügende Menge Jod stark gelb gefärbte Lösung lange genug, so wird sie zuweilen wieder völlig farblos. Die Oxydation des Antimontrioxyds zu Antimonsäure wird also durch Anwesenheit von Zinn verzögert.

Diese eigentümliche Wirkung wird aufgehoben, wenn die Lösung sehr grosse Mengen Weinsäure, 10—20 g, enthält, sodass die Bestimmung des Antimons neben Zinn scharf und sehr bequem auf folgende Weise geschehen kann.

Das im gewöhnlichen Gange der Analyse erhaltene Gemisch der Sulfide von Zinn und Antimon wird in einen schiefgestellten Rundkolben von 300—500 ccm Inhalt gebracht und in starker Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst. Nach dem Wegkochen des Chlors versetzt man mit 1 g Kaliumbromid und wässriger schwefliger Säure und kocht bis zur Entfernung der Letzteren. Nach dem Erkalten fügt man viel Weinsäure hinzu und titrirt nach der oben angegebenen Vorschrift. Legierungen werden, sofern es, wie häufig, nur auf die Bestimmung des Antimons ankommt und die sonst anwesenden Metalle die spätere Titration nicht stören, direct in Königswasser oder Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst. Handelt es sich um die Analyse einer Antimon-Zinn-Arsen-Legirung, so wird diese in Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst, nach dem Wegkochen des Chlors und Zugabe von Kaliumbromid durch Destillation im Strom von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff von Arsen befreit, und im Rückstand nach Zusatz von viel Weinsäure und Neutralisation mit Natriumbicarbonat das Antimon titrirt.

Antimon angew.	Antimon gef.	Zinn	Weinsäure
0.0412 g	0.0412 g	0.05 g	5 g
0.0412 »	0.0410 »	0.5 »	5 »
0.0825 »	0.0818 »	0.5 »	10 »
0.0825 »	0.0820 »	1.0 »	10 »
0.1238 »	0.1233 »	0.05 »	15 »
0.2475 »	0.2466 »	0.01 »	20 »
0.2475 »	0.2464 »	0.5 »	20 »

Da die quantitative Trennung von Zinn und Antimon höchst zeitraubend ist und vor allem grosse analytische Uebung voraussetzt, werde ich untersuchen, ob die Bestimmung dieser Metalle unter Anwendung der beschriebenen Methode in der Weise geschehen kann, dass ihre Gesamtmenge nach der Ausfällung durch Zink gewichts- oder maass-analytisch ermittelt wird.

239. H. Euler: Zur Frage der Inversion des Rohrzuckers.

(Eingegangen am 6. Mai 1901.)

Vor Kurzem hat Hr. E. O. von Lippmann[1]) sich gegen einige physikalisch-chemische Hypothesen gewandt, welche zur Beschreibung des Inversionsvorganges beitragen sollten.

Seine Einwände richten sich besonders:

1. Gegen die Hypothesen bezüglich des Einflusses von Temperatur und Druck, und damit gegen die Arrhenius'sche Annahme »activer Moleküle« des Rohrzuckers.

2. Gegen die Annahme von Ionen des Rohrzuckers im Sinne der Dissociationstheorie.

Was zunächst die einleitende Bemerkung dieser Kritik betrifft, dass die aufgestellten Hypothesen zu wenig präcisirt seien, so möchte ich nur daran erinnern, dass in meiner, obige Frage betreffenden, vorläufigen Mittheilung[2]) ein allgemeines Princip der Katalyse gegeben und die Zuckerinversion als Specialfall nur vorübergehend erwähnt wurde.

Gerade die fraglichen Punkte waren in einer dort citirten Arbeit[3]), welche inzwischen auch an anderer Stelle[4]) erschienen ist, näher besprochen.

Ich gehe dann zu den speciellen Einwänden über.

---

[1]) Diese Berichte 33, 3560 [1900]. [2]) Diese Berichte 33, 3302 [1900].
[3]) Ofversigt af Svenska Vet. Akad. Förh. 1899, 24.
[4]) Zeitschr. für phys. Chemie 36, 641.

Hr. von Lippmann fragt: »Was hat man sich 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 Zustande weder Rohrzucker noch die genannten Hexosen Leiter sind, also Glykose und Fructose im Ionenzustande den gewöhnlichen Voraussetzungen nach nicht existiren können?«

Dagegen ist zu bemerken, dass man seit Helmholtz der Ansicht ist, dass es keine absoluten Nichtleiter giebt, und dass wir mit der gleichen Sicherheit behaupten können, dass kein zusammengesetzter Körper ein absoluter Nichtelektrolyt ist. Ist der Dissociationsgrad eines gelösten Stoffes ungefähr von der Grössenordung des Wassers, oder noch kleiner, so ist es mit der Methode der Leitfähigkeit schwer oder unmöglich, die Dissociation nachzuweisen. Verfeinerten Untersuchungen gegenüber erweisen sich immer mehr Stoffe als Elektrolyte; so ist z. B. die Wasserstoffdissociation von Rohrzucker, Dextrose und Lävulose[1]) nachgewiesen, d. h. es wurde gezeigt, dass diese Verbindungen schwache Säuren sind.

Man könnte vielleicht gerade in letzterem Umstand einen Widerspruch mit der Annahme erblicken, dass der Rohrzucker als Salz in zwei organische Ionen zerfällt; indessen ist nicht schwer einzusehen, dass ein Körper in mehrfacher Hinsicht dissociirt sein kann. Abgesehen von der lange bekannten, stufenweisen Dissociation mehrwerthiger Elektrolyte, haben wir, wie Bredig[2]) gezeigt hat, eine Reihe von Beispielen für verschiedenartige Dissociation eines und desselben Körpers. Allerdings hat man erst in letzter Zeit begonnen, physikalisch-chemische Untersuchungen über diese ganz schwachen Elektrolyte anzustellen, und es sind hier somit noch viele specielle Fragen zu beantworten. Auf die elektrolytische Dissociation der »Nichtleiter« weist indessen das Verhalten dieser Körper nicht deutlich hin.

Dass dabei nicht angegeben wird und einstweilen auch nicht angegeben werden kann, welches das Anion und welches das Kation der Saccharose ist, kann wohl kaum als Vorwurf gelten. Ist doch die für die organische Chemie ebenfalls wichtige Frage, an welcher Stelle der Constitutionsformel die Aufspaltung erfolgt, ebenfalls noch nicht gelöst. Gerade hier wird man gern vermeiden, Hypothesen ad hoc zu machen.

---

[1]) Vgl. Kullgren, Bihang till Svenska Vet. Akad. Handl. 24, II 3; Th. Madsen, Zeitschr. für phys. Chemie 36, 290.

[2]) Bredig, Amphotere Elektrolyte und innere Salze, Zeitschr. für Elektrochemie 6, 33.

Es kann dann gefragt werden, ob die Annahme, dass die Inversion durch Vermittelung von Ionen verläuft, mehr erklärt als frühere Hypothesen.

Es scheint mir dies der Fall zu sein, gerade mit Rücksicht auf die Erscheinung, dass der Zucker (ebenso wie eine Reihe anderer Körper) katalytisch durch Wasserstoffionen zersetzt wird. Das Auffallende der Erscheinung bestand wesentlich darin, dass die katalysirende Säure nicht in die Reactionsformel eingeht, aber doch die Reactionsgeschwindigkeit bedingt. Die kinetischen Umschreibungen dieser Thatsache, welche gegeben worden sind, können wohl plausibel machen, dass die Wirkung proportional mit der Concentration der Wasserstoffionen gehen muss, aber die gleichen Ueberlegungen lassen sich für jedes andere Ion machen, etwa das Kation des Chlorkaliums $\overset{+}{K}$, wenn wir Chlorkalium zu der Rohrzuckerlösung zusetzen. Weshalb dieses nicht wirkt, wohl aber $\overset{+}{H}$ wurde nie besprochen.

Nehmen wir dagegen an, dass die Reaction zwischen Ionen vor sich geht, so lässt sich folgende einfache Beschreibung der katalytischen Inversion geben:

Wir haben in einer Rohrzuckerlösung eine bestimmte Concentration von Anionen und Kationen des Rohrzuckers, [A] und [K], ferner von Anionen und Kationen des Wassers, [OH] und [H]. Das Product

$$[A]\,[K]\,[OH]\,[H]$$

bestimmt die Reactionsgeschwindigkeit. Würde einer der Factoren $= 0$, so würde die Inversion nicht stattfinden können.

Da nun Wasser, und ganz besonders Rohrzucker, sehr wenig dissociirt sind[1]), so wird das Product sehr klein. Füge ich nun durch Zusatz einer Säure verhältnissmässig viele Ionen H und Cl der Lösung zu, so wird, wie dies l. c.[2]) näher ausgeführt ist, das Ionenproduct vergrössert.

Die beiden anderen Einwände Hrn. von Lippmann's betreffend die Auffassungen über den Einfluss der Temperatur und des Druckes lassen sich gemeinschaftlich besprechen.

Mit einer Begründung, die im Original[3]) nachgelesen werden muss, behauptet Sigmond, dass die Constante k der Arrhenius'schen Formel $M_a = kM_i$ aus zwei Coëfficienten besteht, von welchen der

[1]) Die organischen Ionen besitzen, wie auch Abegg hervorhebt, sehr geringe Elektroaffinität.

[2]) Zeitschr. für phys. Chem. 36, 641.

[3]) Zeitschr. für phys. Chem. 27, 392.

eine von dem »Lösungssystem«, der andere von der Zuckerart selbst bedingt ist.«

Diese Bemerkung dürfte richtig sein. Führt man nun diese Aenderung ein, so wird das A der Arrhenius'schen Temperaturformel

$$\varrho_t = \varrho_{t_0} \cdot e^{A(T-T_0):T_0T_1}$$

die halbe Summe der entsprechenden Wärmetönungen des Rohrzuckers und des Wassers, $Q_1 + Q_2$. Man sollte dann, wenn man mit Arrhenius die »activen Molekeln« als von den Ionen verschieden betrachtet, dem Werth Q_2 consequenter Weise die Bedeutung der halben Umwandlungswärme von activem in inactives Wasser beilegen. Dieser Werth dürfte sich schwerlich näher definiren oder messen lassen.

Nimmt man hingegen an, dass nur die elektrolytisch dissociirten Molekeln reagiren, so fällt der Einfluss der Temperatur auf die Reactionsgeschwindigkeit mit demjenigen auf die Dissociationsconstante der Componenten zusammen. Es erhalten dann Q_1 und Q_2 die Bedeutung von Dissociationswärmen.

Dass die Inversion des Rohrzuckers unter Wärmeentwickelung verläuft, scheint Hrn. von Lippmann der von Arrhenius gegebenen Auffassung des Temperatureinflusses zu widersprechen. Das Gleiche müsste gegen den Zusammenhang mit der Dissociationswärme geltend gemacht werden.

Aus der Thatsache, dass bei der Inversion des Rohrzuckers Wärme entwickelt wird, folgt nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie, dass sich dieses Gleichgewicht mit steigender Temperatur zu Gunsten des Rohrzuckers und Wassers verschiebt.

Schlüsse auf die Inversionsgeschwindigkeit v dürften nicht gezogen werden können. Es ist bekanntlich

(I) $v = k\,[\text{Rohrzucker}]\,[\text{Wasser}] - k_1\,[\text{Laevulose}]\,[\text{Dextrose}]$,

wo mit [] die Concentration der entsprechenden Stoffe bezeichnet wird und k und k_1 die Geschwindigkeitscoëfficienten der beiden, in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Reactionen bedeuten.

Da nun die Wärmetönung der Inversion nicht erheblich ist, so wächst k annähernd ebenso schnell wie k_1. Da aber das Glied k_1 [Lävulose] [Dextrose] der Gleichung (I) sehr klein ist gegen das erste Glied k [Rohrzucker] [Wasser], so kommt für den Temperaturcoëffizienten der gemessenen Reactionsgeschwindigkeit nur die Vergrösserung dieses letzteren Productes in Betracht.

Nach dem Gesagten sind es also die beiden Dissociationswärmen $Q_{\text{Rohrzucker}} + Q_{\text{Wasser}}$ [1]), welche das A der Arrhenius'schen Formel

[1]) In meiner bereits citirten Mittheilung (Zeitschr. für phys. Chem. 36, 641) sind diese Grössen mit K bezeichnet.

bestimmen. Dieser Coëfficient ist zu 12800 gefunden worden. Führen wir in die Gleichung

$$A = 12800 = \frac{Q_{\text{Rohrzucker}} + Q_{\text{Wasser}}}{2}$$

für Q_{Wasser} den bekannten Werth 13600 ein, so folgt:

$$Q_{\text{Rohrzucker}} = 12000 \text{ Cal.},$$

ein Werth, welcher demjenigen des Wassers sehr nahe kommt.

Ganz analog kann gezeigt werden, dass aus dem Umstand, dass die Inversion unter Volumabnahme verläuft, nur gefolgert werden kann, dass das Gleichgewicht

$$k_1 = \frac{[\text{Lävulose}]\,[\text{Dextrose}]}{[\text{Rohrzucker}]\,[\text{Wasser}]}$$

sich mit steigendem Druck zu Gunsten der Lävulose und Dextrose verschiebt.

Von Seiten Rothmund's liegt also hier kein Versehen vor; dass die Thatsache der Volumabnahme schon früher constatirt war, war mir leider entgangen.

Stern's[1]) Befund, dass die Inversionsgeschwindigkeit für Phosphorsäure nicht ab-, sondern zu-nimmt, ist mit Rothmund's Resultaten, die für Chlorwasserstoffsäure erhalten waren, nicht schwierig zu vereinbaren; es braucht nur daran erinnert zu werden, dass Phosphorsäure, wie Essigsäure zu den schwachen Säuren gehört. Für Essigsäure haben aber Tammann und Bogojawlensky[2]) die Verhältnisse ausführlich erörtert.

Stockholms Högskola, Mai 1901.

---

240. Ivar Nordenskjöld: Beiträge zur Kenntniss des Molybdänsemipentoxyds.

(Eingegangen am 20. Mai 1901.)

Anknüpfend an die Untersuchungen des Hrn. Prof. Klason[3]) über das Molybdänsemipentoxyd, habe ich das Molybdänylchlorid und einige Verbindungen desselben studirt.

Klason hat das Ammoniumsalz, $MoOCl_3 + 2NH_4Cl$, dargestellt und dasselbe als die Ammoniumverbindung der Säure $MoOCl_3 + 2HCl$ oder H_2MoOCl_5 aufgefasst. — Mir ist es gelungen, diese Säure mit Kalium, Rubidium und Cäsium, sowie mit einigen organischen Basen zu verbinden.

---

[1]) Wied. Ann. 50, 562. [2]) Zeitschr. für phys. Chem. 23, 13.
[3]) Diese Berichte 34, 148 [1901].

Die Säure wird in analoger Weise, wie für das Ammoniumsalz beschrieben ist, dargestellt. Molybdänsäure, in rauchender Chlorwasserstoffsäure gelöst, wird mit der berechneten Menge von Jodwasserstoff reducirt. Das freie Jod wird abgetrieben und die stark concentrirte Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt. — Das Wasserstoff-Molybdänylchlorid hat wesentlich dieselben Eigenschaften, wie das Ammoniumsalz, ist aber in noch höherem Grade autoxydabel.

Die in angedeuteter Weise dargestellte Säure ist das Material der folgenden Salze:

Kalium-Molybdänylchlorid, $MoOCl_3 + 2KCl + 2H_2O$.

Zu der oben erwähnten Säurelösung wird etwa die Hälfte der berechneten Menge aufgelösten Kaliumchlorids hinzugesetzt und dann die ganze Lösung im Chlorwasserstoffstrom concentrirt. Wenn man die ganze berechnete Menge hinzusetzte, würde beim Einleiten des Chlorwasserstoffes im Anfang nur Chlorkalium ausgeschieden werden. Man lässt die sehr concentrirte Lösung erkalten. Nach einigen Stunden ist eine beträchtliche Menge des Kaliumsalzes als wohlausgebildete, rhombische Prismen von dunkelgrüner Farbe auskrystallisirt. Sie sind an der Luft vollständig haltbar.

Ber. Mo 23.79, Cl 43.99, K 19.33, Ox.O 1.88, H_2O 8.92.
Gef. » 23.94, » 44.48, » 19.81, » 2.08, » 9.17.

Rubidium-Molybdänylchlorid, $MoOCl_3 + 2RbCl$,

wird wie das Kaliumsalz dargestellt. Man kann jedoch sehr wohl die ganze berechnete Menge von Rubidiumchlorid hinzusetzen, denn hier ist nicht zu befürchten, dass das Chlorrubidium ausfallen könnte. — Die Farbe ist grün, mit einem Stich ins Gelbliche. Die Krystalle sind gut ausgebildete, rhombische, scheinbar reguläre Octaëder. Dieses Salz ist weniger leicht löslich als das Kaliumsalz. Krystallwasser fehlt.

Ber. Mo 20.85, Cl 38.56, Rb 37.11, Ox.O 1.72.
Gef. » 20.48, » 38.74, » 35.97, » 1.89.

Cäsium-Molybdänylchlorid, $MoOCl_3 + 2CsCl$,

wird wie das Rubidiumsalz dargestellt. Die Farbe ist gelblich-grün. Schwer löslich. In concentrirter Lösung wird das Cäsium als Cäsium-Molybdänylchlorid in der Kälte beinahe quantitativ niedergeschlagen. Das Salz hat dieselbe Krystallform wie das Rubidiumsalz.

Ber. Mo 17.28, Cl 31.95, Cs 47.88, Ox.O 1.45.
Gef. » 17.48, » 31.92, » 46.08, » 1.53.

Die entsprechenden Salze von Lithium und Natrium habe ich nicht darstellen können.

Wenn man in das Ammonium-Salz, statt Ammonium, Amine einführt, entsteht eine Reihe von Salzen von brillanter grüner Farbe,

deren Intensität mit dem Gehalt an Molybdänylchlorid zunimmt. Man versetzt die Lösung von Wasserstoff-Molybdänylchlorid mit einer berechneten Menge Chlorhydrat der resp. Amine. Nach der Concentration im Chlorwasserstoffstrom krystallisiren die Salze aus. Die Form der Krystalle ist scheinbar regulär, wahrscheinlich aber rhombisch. Sie werden an der Luft allmählich oxydirt.

Ammonium-Molybdänylchlorid, $MoOCl_3 + 2NH_4Cl$.
Ber. Mo 29.49, Cl 54.45, N 8.60, Ox.O 2.45.
Gef. » 29.13, » 54.29, » 8.77, » 2.25.

Methylamin-Molybdänylchlorid, $MoOCl_3 + 2CH_3.H_3NCl$.
Ber. Mo 27.16, Cl 50.21, N 7.82.
Gef. » 27.27, » 49.19, » 7.42.

Dimethylamin-Molybdänylchlorid, $MoOCl_3 + 2(CH_3)_2H_2NCl$.
Ber. Mo 25.16, Cl 45.53, N 7.34.
Gef. » 25.06, » 46.04, » 7.14.

Trimethylamin-Molybdänylchlorid, $MoOCl_3 + 2(CH_3)_3HNCl$.
Ber. Mo 23.44, Cl 43.35, N 6.85.
Gef. » 23.18, » 43.28, » 6.58.

Tetramethylammonium-Molybdänylchlorid,
$MoOCl_3 + 2(CH_3)_4NCl$.
Ber. Mo 21.94, Cl 40.57, N 6.40.
Gef. » 21.66, » 40.29, » 6.69.

Aethylamin-Molybdänylchlorid, $MoOCl_3 + 2C_2H_5.H_2NCl$.
Ber. Mo 25.16, Cl 46.53, N 7.34.
Gef. » 25.19, » 45.65, » 7.53.

Diäthylamin-Molybdänylchlorid, $MoOCl_3 + 2(C_2H_5)_2H_2NCl$.
Ber. Mo 21.94, Cl 40.57, N 6.40.
Gef. » 21.80, » 39.86, » 6.41.

Triäthylamin-Molybdänylchlorid,
$MoOCl_3 + 2(C_2H_5)_3HNCl$.
Ber. Mo 19.45, Cl 35.97, N 5.67.
Gef. » 18.22, » 33.50, » 5.79.

Das Triäthylamin-Salz wurde erst bei stärkster Concentration als eine beinahe gallertartige Masse ausgeschieden. Die Analyse zeigt auch, dass die Substanz nicht völlig rein, sondern wahrscheinlich mit Aminenchlorhydrat gemengt war.

In der aromatischen Reihe scheinen die Verbindungen nicht so leicht zu entstehen. Mit Anilin z. B. habe ich kein Salz erhalten; Pyridin dagegen giebt eine Verbindung, die in schönen, grünen Nadeln krystallisirt.

Molybdänylchlorid.

Klason[1]) nimmt an, dass das sogenannte »grüne Oxychlorid« von Blomstrand möglicherweise mit dem Molybdänylchlorid, $MoOCl_3$, identisch sei.

Blomstrand[2]) ertheilte diesem Oxychlorid die Formel $Mo_9O_8Cl_{32}$, welche Formel später von Hässelbarth und Püttbach zu $MoOCl_4$ vereinfacht worden ist. — Einen Beweis für diese Identität sieht Klason darin, dass das grüne Oxychlorid, in Wasser gelöst, mit Salmiak zusammen das Salz $MoOCl_3 + 2NH_4Cl$ giebt. Dieser Beweis ist jedoch nicht einwandsfrei, denn reines Pentachlorid giebt ganz dasselbe Salz. Das kommt daher, weil das Pentachlorid beim Lösen hydrolysirt wird:

$$MoCl_5 + H_2O = MoOCl_3 + 2HCl.$$

Die Analogie mit dem Phosphorpentachlorid ist auffallend.

Nach Guichard[3]), der die Abhandlung Klasons jedoch nicht kannte, verläuft die Reaction folgendermaassen:

$$2MoCl_5 + 3H_2O = MoCl_4 + MoO_3 + 6HCl.$$

Er begründet diese Formel durch Bestimmen des Punktes, wo unlösliches Hydrat zu entstehen anfängt. Aber wenn auch die Reaction so verlaufen ist, wie Guichard angiebt, ist doch eine der Voraussetzungen dabei, dass das Molybdäntetrachlorid eine neutral reagirende Lösung sei, was unwahrscheinlich ist.

Es ist jedoch ganz richtig, dass das Molybdänylchlorid unter gewissen Umständen in MoO_3 und $MoCl_4$ zerfallen kann. Alkalien in Ueberschuss[4]) bewirken eine derartige Spaltung; in berechneter Menge hinzugesetzt, fällen sie aber das Hydrat $MoO(OH)_3$ aus.

Um $MoOCl_3$, wenn möglich, zu isoliren, habe ich das Rubidiumsalz $MoOCl_3 + 2RbCl$, das ohne Krystallwasser ist, im Kathodenlicht-Vacuum erhitzt. Statt $MoOCl_3$ habe ich dabei MoO_2Cl_2 und wahrscheinlich auch $MoCl_4$ erhalten. — Ich habe auch Wasserstoff-Molybdänylchlorid in einer Chlorwasserstoff-Atmosphäre verdampft und ein schwarzes, amorphes Pulver als Rückstand erhalten. Die Substanz wird zum Theil in Wasser gelöst und lässt dabei ein schwarzes Pulver zurück. Die Lösung enthält Molybdänsäure und wird von Ammonium-Molybdänylchlorid blau gefärbt.

Es ist mir also nicht gelungen, das Molybdänylchlorid zu isoliren. Wahrscheinlich ist es nur als Wasserstoff-Molybdänylchlorid zu haben und zerfällt beim Entfernen des Chlorwasserstoffes.

Das »grüne Oxychlorid« Blomstrand's.

Wie ich oben erwähnte, hat Klason das Salz $MoOCl_3 + 2NH_4Cl$ aus dem grünen Oxychlorid erhalten. Um diese Thatsache genügend

[1]) Diese Berichte **34**, 152 [1901].
[2]) Ann. d. Chem. **201**, 126.
[3]) Bull. soc. chim. **25**, 188.
[4]) Diese Berichte **34**, 151 [1901].

erklären zu können, habe ich diese Verbindung Blomstrand's eingehend untersucht.

Zur Darstellung dieser Verbindung benutzte ich sauerstoffhaltiges Molybdänmetall, das ich im Chlorstrome erhitzte. Der Reactionsverlauf wurde so geleitet, dass das grüne Chlorid das hauptsächlichste Product war.

In der Literatur findet man dieses Chlorid im Allgemeinen mit der Formel von Püttbach, $MoOCl_4$, bezeichnet. Um diese Formel zu bestätigen, führte man die analoge Formel $WOCl_4$ an. Die Uebereinstimmung ist aber nur scheinbar. Das Oxychlorid $MoOCl_4$ giebt eine blaue Wasserlösung, die von Permanganat zu einer farblosen Flüssigkeit oxydirt werden kann. Das Oxychlorid des Wolframs dagegen kann das Permanganat nicht entfärben. Die Oxydationsstufe ist also eine grundverschiedene.

Wie oben erwähnt, giebt das grüne Chlorid mit Wasser eine blaue Lösung. Die blaue Farbe deutet auf die Anwesenheit von sowohl $\overset{V}{Mo}$, als auch $\overset{VI}{Mo}$ hin[1]).

Diese Auffassung wird auch dadurch bestätigt, dass das Oxychlorid durch Zusammenschmelzen[2]) von $\overset{V}{Mo}Cl_5$ und $\overset{VI}{Mo}O_2Cl_2$ im Chlorstrome entsteht.

Blomstrand erhielt das grüne Oxychlorid durch Erhitzen eines Gemisches von Molybdändioxyd und Kohle im Chlorstrom. Wahrscheinlich ist das Molybdändioxyd hierbei partiell zu Molybdänmetall reducirt worden. Guichard[3]) hat nämlich erwiesen, dass das Molybdänmetall schon bei einer relativ niedrigeren Temperatur entstehen kann. — Püttbach verwendet direct Molybdänmetall und Molybdändioxyd.

In beiden Fällen hat man also:

$$2\,Mo + 5\,Cl_2 = 2\,MoCl_5$$
$$MoO_2 + Cl_2 = MoO_2Cl_2.$$

Alle Darstellungsmethoden des Oxychlorids führen also zu den beiden Componenten $MoCl_5$ und MoO_2Cl_2. Aus diesem Grunde bin ich zu der Auffassung gelangt, dass das grüne Oxychlorid ganz einfach aus $MoCl_5$ und MoO_2Cl_2 besteht.

Es fragt sich nun: Ist das sogenannte »grüne Oxychlorid« eine constante Verbindung oder nur eine Mischung von $MoCl_5$ und MoO_2Cl_2? Die Analysen deuten auf die letztere Annahme hin.

---

[1]) Diese Berichte 34, 158 [1901]. [2]) Ann. d. Chem. loc. cit.
[3]) Bull. soc. chim. 25, 181.

Und zwar haben zehn Analysen folgende Molekularverhältnisse angezeigt:

I.	10	Mol.	$MoCl_5$	und	1	Mol.	MoO_2Cl_2
II.	3	»	»	»	1	»	»
III.	5	»	»	»	2	»	»
IV.	3	»	»	»	2	»	»
V.	6	»	»	»	5	»	»
VI.	11	»	»	»	10	»	»
VII.	4	»	»	»	5	»	»
VIII.	1	»	»	»	3	»	»
IX.	1	»	»	»	4	»	»

X. reines MoO_2Cl_2, nur Spuren von $MoCl_5$ enthaltend.

Das Material zu den Analysen I—VI war dunkelgrün und allem Anscheine nach homogen. VII—IX waren bräunlich-grün bis braun. X bestand aus rothbraunen Schuppen.

Blomstrand und Püttbach haben die Oxydationsstufe nicht bestimmt. Dass dieses doch unerlässlich ist, geht aus dem Folgenden hervor:

Wahrscheinliche Formel:

5 Mol. $MoCl_5$ + 2 Mol. MoO_2Cl_2.

Ber. Mo 38.84, Cl 56.76, Ox.O 2.09.

Von mir gef. » 38.22, » 56.55, » 2.10.

Püttbach[1]) hat wahrscheinlich dieselbe Substanz analysirt und für $MoOCl_4$ gehalten.

$MoOCl_4$. Ber. Mo 37.79, Cl 55.91.

Von Püttbach gef. » 37.89, » 56.28.

Nach meinen bisherigen Untersuchungen zu urtheilen, muss ich also annehmen, dass das »grüne Chlorid« Blomstrand's nicht als Verbindung, sondern nur als eine Art »Mischkrystall« aufzufassen sei.

Stockholm, Mai 1901. Technische Hochschule.

241. Felix Kaufler: Ueber aromatische Dicarbylamine.

(Eingegangen am 20. Mai 1901.)

Die schon von A. W. Hofmann[2]) angekündigte Anwendung der Reaction von Chloroform und Kali auf Polyamine hat bis jetzt noch nicht zweifellos zu einem Körper mit mehreren Isocyangruppen geführt. Grassi-Cristaldi und Lambardi[3]), welche die Phenylendiamine nach dieser Richtung hin untersuchten, konnten weder das *p*-, noch das *m*-Phenylendicarbylamin rein darstellen. Durch eine entsprechende Modification des Hofmann'schen Verfahrens gelingt

[1]) Ann. d. Chem. loc. cit.

[2]) Ann. d. Chem. 144, 114. [3]) Gazz. chim. 25, 224.

es jedoch, aromatische Dicarbylamine zu erhalten. Wenn man anstatt des alkoholischen Kalis eine concentrirte Kalilauge anwendet, der 10—20 pCt. Alkohol zugefügt sind, und einen bedeutenden Chloroform-Ueberschuss nimmt, so geht das gebildete Carbylamin in die Chloroformschicht und ist so vor der Zersetzung durch das Alkali geschützt. Nach beendigter Reaction, in der Regel nach 2—5-stündigem Kochen, wird die Chloroformschicht abgehoben, mit Aether versetzt, mit Schwefelsäure 1:10 zur Entfernung des unveränderten Amins, hierauf mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Abdunsten hinterbleibt das Carbylamin, welches durch Aufstreichen auf Thonplatten und Waschen mit Ligroïn, oder durch Umkrystallisation weiter gereinigt wurde. Es gelang so, aus *m*- und *p*-Phenylendiamin die entsprechenden Dicarbylamine in Ausbeuten von 10—20 pCt. der Theorie zu erhalten.

p-Phenylendicarbylamin, $C_6H_4{<}^{NC\,(1)}_{NC\,(4)}$

Lichtgelbe, im reinsten Zustande weisse, zersetzliche Nadeln von widerlichem Geruch. Schwärzt sich bei 130—140°, indem theilweise Umlagerung zum Nitril eintritt. Zur Analyse wurde im Vacuum getrocknet.

0.2066 g Sbst.: 0.5469 g CO_2, 0.0690 g H_2O. — 0.1223 g Sbst.: 22.5 ccm N (15°, 745 mm).

Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung: 0.3545 g Sbst. in 17.16 g Aether, 0.379° Erhöhung.

$C_8H_4N_2$. Ber. C 74.93, H 3.16, N 21.92, Mol.-Gew. 128.
Gef. » 74.62, » 3.70, » 21.47, » 115.

Die Anwesenheit von zwei Isocyangruppen wird durch Bildung eines Tetrabromadditionsproductes erwiesen, das sich nach dem Versetzen der ätherischen Lösung des Carbylamins mit ätherischer Bromlösung abscheidet. Farblose, lange Nadeln vom Schmp. 137—138°.

0.3350 g Sbst.: 0.5587 g AgBr. — 0.2528 g Sbst.: 13.3 ccm N (18°, 751 mm).

$C_8H_4N_2Br_4$. Ber. N 6.27, Br 71.40.
Gef. » 6.12, » 70.96.

Ein weiterer Beweis für die Structur des Dicarbylamins besteht in seiner Umlagerung zum entsprechenden Nitril. Diese erfolgt bei 230—260° mit explosionsartiger Schnelligkeit, und es resultirt in circa 50-proc. Ausbeute das Nitril der Terephtalsäure vom Schmp. 223°, welches zur weiteren Identificirung verseift wurde. Die Analyse der Säure ergab:

0.1774 g Sbst.: 0.3755 g CO_2, 0.0637 g H_2O.

$C_6H_4(COOH)_2$. Ber. C 57.81, H 3.65.
Gef. » 57.72, » 3.98.

m-Phenylendicarbylamin, $C_6H_4{<}^{NC\,(1)}_{NC\,(3)}$.

Weisse Nadeln, die an der Luft in einem Tage in eine schwarzbraune, amorphe Masse übergehen, bei 75° sich schwärzen und bei 90—95° zu einer schwarzen Flüssigkeit unter Gasentwickelung schmelzen. Geruch und Eigenschaften sind ähnlich wie beim *p*-Dicarbylamin. Die im Vacuum getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

0.1827 g Sbst: 33.0 ccm N (75°, 750 mm).

Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung: 0.3032 g Sbst. in 11.53 g Aether, 0.375° Erhöhung.

$C_8H_4N_2$. Ber. N 21.92, Mol.-Gew. 128.
Gef. » 21.22, » 144.

Es besteht also auch hier das Dicarbylamin in monomolecularem Zustand.

Die Umlagerung ergab ein Nitril vom Schmp. 154—155° (Isophtalsäurenitril schmilzt bei 156—159°), dessen Verseifung eine zwischen 310° und 320° schmelzende Säure (Schmp. der Isophtalsäure über 300°).

Das *m*-Phenylendicarbylamin nimmt Brom auf, jedoch konnte der entstehende Körper nicht in krystallisirter Form erhalten werden.

Wien. I. Chemisches Universitäts-Laboratorium.

---

242. A. Werner und Al. Gubser: Ueber die Hydrate des Chromchlorids.

[I. Mittheilung in der Serie: Zur Kenntniss der Verbindungen des Chroms.]

(Eingegangen am 8. Mai 1901.)

Es ist eine bekannte Erscheinung, dass gewisse Salze des dreiwerthigen Chroms in verschiedenen Modificationen auftreten. Man unterscheidet violette und grüne Chromsalze, welche Bezeichnungsweise den auffälligsten und am häufigsten zu beobachtenden Unterschied in den Eigenschaften derselben hervorhebt. Ueber den Grund des Bestehens verschieden gefärbter Salze des Chroms weichen die Ansichten von einander ab; die zur Erklärung aufgestellten Hypothesen variiren von einem Salz zum anderen, und auch in Bezug auf dasselbe Salz herrscht selten Uebereinstimmung. Die Frage über die gegenseitigen Beziehungen der in Betracht kommenden Verbindungen wird dadurch noch wesentlich complicirt, dass nur wenige dieser Chromsalzmodificationen in wohldefinirtem und nur eine verschwindend kleine Zahl derselben in krystallisirtem Zustande erhalten worden sind, was doch unbedingt nothwendig erscheint, wenn es sich

um die Beantwortung der wichtigsten Vorfrage handelt, ob isomere Verbindungen vorliegen oder nicht.

In dieser Hinsicht bieten die Halogenide des Chroms, Chlorid und Bromid, die beste Gewähr für Einheitlichkeit, weil sie leicht in Krystallen erhalten werden können; dies hat uns veranlasst, in erster Linie bei ihnen dem Problem nach der Ursache der Existenz violetter und grüner Chromsalze näher zu treten.

Die Erforschung der hydratisirten Chromchloride beginnt im Jahre 1844 mit den Arbeiten von Eug. Péligot[1]); denn die im Lehrbuch von Berzelius befindliche Angabe, dass beim Eindampfen der Auflösung von Chromhydrat in Salzsäure eine grüne Masse erhalten werde, zeigt, dass vor Péligot wohldefinirte Hydrate des Chromchlorids unbekannt waren.

Péligot stellte sein Salz sowohl durch Auflösen des bekannten wasserfreien Chlorids in Wasser unter Mitwirkung einer geringen Menge von Chromchlorür als auch durch Reduction von Bleichromat dar. In beiden Fällen erhält man nach seiner Vorschrift ein grünes, krystallisirtes Salz, das der Formel $CrCl_3 + 6\,aq$ entspricht. Die interessanteste Eigenschaft desselben ist, wie Péligot eingehend beschrieben hat, bei der Einwirkung von Silbernitrat auf dessen wässrige Lösung zu beobachten; es werden dabei nur $^2/_3$ des Gesammtchlors als Chlorsilber abgeschieden, was ihn veranlasste[2]) die Formel der Verbindung $Cr\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}.2\,HCl + 5\,aq$, zu schreiben.

Es ist gewiss merkwürdig, dass von den zahlreichen Forschern, die auf dieses auffallende Verhalten des grünen Chromchlorids hingewiesen haben, nur einer die Versuche wiederholt hat, nämlich Jörgensen[3]); denn sonst hätte man gewiss schon längst darauf aufmerksam werden müssen, dass diese Angabe, wie wir überzeugend nachweisen werden, nicht richtig ist. — Durch Fällen der Lösung von blauem Chromsulfat mit Chlorbaryum entsteht, wie Löwel[4]) gefunden hat, eine blauviolette Chromchloridlösung, in der alles Chlor durch Silbernitrat direct fällbar ist. In dieser Lösung muss somit die Existenz eines isomeren Chromchlorids angenommen werden, das Löwel jedoch nicht isolirt hat.

Den nächsten wichtigen Fortschritt in der Chemie der Hydrate des Chromchlorids verdanken wir L. Godefroy[5]); derselbe stellte 1885 fest, dass es drei verschiedene, grüngefärbte Hydratformen giebt, nämlich a) das Hydrat $CrCl_3 + 6\,aq$ von Péligot, b) ein Hydrat

---

[1]) Comptes Rendus 19, 783. Annales de Chimie et Physique [3] 12, 537.
[2]) Annales de Chimie et Physique [3] 14, 243. Comptes rendus 20, 1191.
[3]) Journ. für prakt. Chem. 25, 415 [1882].
[4]) Ann. Chim. Phys. [3] 14, 246. [5]) Compt. rend. 100, 105.

$CrCl_3 + 10\,aq$, bei niedriger Temperatur (unter $+6^0$) sich bildend und endlich c) ein durch anhaltendes Trocknen des ersten im Vacuum entstehendes, von der Zusammensetzung $CrCl_3 + 4\,aq$.

Die seit 1886 erschienenen Arbeiten von Recoura[1]) haben die Chemie der Hydrate des Chromchlorids wesentlich vervollständigt; es ist ihm gelungen, das violette hydratisirte Chromchlorid in fester krystallinischer Form zu isoliren, und wahrscheinlich zu machen, dass es dieselbe Zusammensetzung hat, wie das grüne Salz. Er hat ausserdem die gegenseitigen Umwandlungen der Hydrate studirt und ihre thermochemischen Verhältnisse klargelegt.

In physikalisch-chemischer Richtung weiss man über die Hydrate des Chromchlorids nur wenig; durch die Untersuchung von Speransky[2]) (1892) ist die Thatsache festgestellt worden, dass die molekulare Leitfähigkeit der grünen Chloridlösungen geringer ist als diejenige gleichconcentrirter blauer; Marchetti[3]) hat gezeigt, dass der Gefrierpunkt des Wassers durch grünes Chlorid weniger erniedrigt wird als durch violettes, und Piccini[4]) hat die Molekulargrösse des grünen Salzes in absolut alkoholischer Lösung nach der Siedemethode festzustellen gesucht. Wenn zum Schluss noch auf eine Veröffentlichung von Rohland[5]) hingewiesen wird, so geschieht dies nur, um hervorzuheben, welchen Geistes Kind dieselbe ist, da in ihr nur gewagte Speculationen über verschiedene Chromchloride, chemisch und besonders physikalisch-chemisch zubereitet, den Platz experimenteller Forschung einnehmen.

Aus dem Mitgetheilten ist ersichtlich, dass Thatsächliches über die Natur der Hydrate des Chromchlorids relativ wenig bekannt ist; ja von den einfachsten Hydraten erscheint sogar die Formel noch unsicher, denn Recoura betrachtet sie als $CrCl_3 + 6^1/_2\,aq$, während ihnen Marchetti die Formel $CrCl_3 + 6\,aq$ zuschreibt. Für die Constitution des grünen Hydrats ist von Péligot die Formel $Cl{<}^{O}_{Cl}\,2\,HCl + 5\,aq$ aufgestellt worden; für das violette Hydrat ist eine bestimmte Constitutionsvorstellung bis jetzt nicht entwickelt worden.

Durch die Resultate unserer Untersuchung, im Verein mit den durch frühere Forschungen schon festgestellten Thatsachen, gestaltet sich die Chemie der Hydrate des Chromchlorids folgendermaassen:

---

[1]) Compt. rend. 102, 515, 548: Ann. de Chim. Phys. [6] 10, 21.
[2]) Journ. d. russ. phys. Ges. [2] 25, 1.
[3]) Gaz. chim. 22, 375.
[4]) Gaz. chim. 24, 6, 545. Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 115.
[5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 21, 37.

Es bestehen zwei Hydrate der allgemeinen Formel $CrCl_3 + 6aq$, ein grünes und ein graublaues, ausserdem ein Hydrat $CrCl_3 + 10aq$ und endlich ein der Formel $CrCl_3 + 4aq$ entsprechendes.

Das in festem Zustand graublaue Salz giebt Lösungen von der Farbe des Chromalauns, sodass es auch als violettes Hydrat bezeichnet werden kann. In Bezug auf den Chemismus zeigt das graublaue Hydrat $CrCl_3 + 6aq$ die einfachsten Verhältnisse.

Wir haben es im Wesentlichen nach der Vorschrift von Recoura dargestellt; das so gewonnene Hydrat enthält aber, worauf schon Marchetti[1]) hingewiesen hat, nicht $6\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, wie Recoura aus seinen Analysen abgeleitet hat, sondern nur 6 Mol.

Sämmtliches Chlor ist in der frisch bereiteten, violetten Lösung durch Silbernitrat momentan fällbar, und die Lösung zeigt sofort nach ihrer Zubereitung eine constante elektrische Leitfähigkeit, die bei 25° für μ_{25} im Mittel 324.5 beträgt und sich auch bei tagelangem Stehen der Lösung nicht ändert. Bei der Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung findet man für das blaue Chlorid $CrCl_3 + 6aq$ im Mittel 76.3, während sich theoretisch für $\frac{266.5}{4} = 66.6$ und für $\frac{266.5}{3} = 88$ berechnet. Da die violette Lösung neutral reagirt und die Leitfähigkeit mit der Verdünnung nicht abnorm steigt, so muss aus den erhaltenen Zahlenwerthen geschlossen werden, dass das graublaue Chlorid in wässriger Lösung normal in ein Chromion und drei Chlorionen dissociirt ist: Cr und 3Cl; aus der nicht vollständigen Dissociation erklärt sich der etwas grösser als $\frac{1}{4}$ gefundene Werth für das Mol.-Gew.

Das graublaue Hydrat entspricht in seinem Verhalten vollständig dem Hexamminchromchlorid, $Cr(NH_3)_6Cl_3$, dessen Leitfähigkeit bei 25° und 125 Liter Verdünnung etwa 353 beträgt. Dieser Analogie kann man in der Formel leicht durch die Annahme Rechnung tragen, dass das graublaue Hydrat als Hexaaquochromchlorid aufzufassen und in Folge dessen seine Formel $Cr(OH_2)_6Cl_3$ zu schreiben sei; hiernach wäre das positive Ion nicht Cr, sondern $[Cr(OH_2)_6]$.

Das gewöhnliche, grüne Hydrat des Chromchlorids zeigt von dem eben besprochenen wesentlich abweichende Eigenschaften. Seine Zusammensetzung wurde in Uebereinstimmung mit Péligot, Godefroy und Marchetti zu $CrCl_3 + 6aq$ gefunden; es hat somit die gleiche Zusammensetzung, wie das graublaue Salz, und ist deshalb als Isomeres zum violetten Hydrat zu bezeichnen. Bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen von grünem Chlorid beobachtet man Folgendes: Für eine frisch bereitete Lösung ergiebt sich bei 25°, $\mu_{125} = 126$, welcher Werth jedoch nur als Anfangswerth

[1]) Gaz. chim. 22, 375.

Geltung hat, denn derselbe wird fortwährend grösser, nach etwa 20 Minuten erreicht er schon 195 und nach 50 Minuten 236. Zum Schluss steigt die Leitfähigkeit nur noch schwach und nähert sich dabei einem Grenzwerthe, der mit der Leitfähigkeit der Lösung des graublauen Salzes übereinstimmt. Nach 48 Stunden findet man z. B. $\mu_{125} = 320.2$. Gleichzeitig mit dem Steigen der Leitfähigkeit beobachtet man einen Wechsel in der Farbe der Lösung von grün nach violet, und beim Endzustand ist die veränderte Lösung von einer gleich concentrirten des violetten Salzes nicht mehr zu unterscheiden.

Es wird durch obige Beobachtungen die von Recoura auf thermochemischem Wege festgestellte Thatsache, dass sich in wässriger Lösung das grüne Salz in blaues umwandelt, auf elektrochemischem Wege bestätigt. Da diese Umwandlung, wie aus dem raschen Ansteigen der Leitfähigkeit geschlossen werden muss, bei 25° sehr schnell erfolgt, so haben wir zur Feststellung des normalen Werthes der Leitfähigkeit des grünen Salzes, Bestimmungen bei 0° durchgeführt. Es ist dabei $\mu_{125} = 50$ gefunden worden, und es hat sich gezeigt, dass dieser Werth bei 0° viel langsamer grösser wird als bei 25°; nach 24 Stunden hatte μ_{125} den Betrag von 115.9 und nach 88 Stunden von 164.2 erreicht.

Eine Lösung des graublauen Salzes ergab bei 0° den constanten Werth $\mu_{125} = 174.7$. Das beobachtete Phänomen der Umwandlung ist somit bei 0° dasselbe wie bei 25°, nur dass es bei niedriger Temperatur wesentlich langsamer verläuft.

Von ausschlaggebender Bedeutung für die Feststellung der Natur des grünen Hydrats sind folgende, im experimentellen Theil durch umfangreiches Zahlenmaterial sicher gestellte Thatsachen a), dass μ_{125} den abnorm niedrigen Werth 50 hat und b) dass die Steigerung dieses Werthes mit der Zeit mehr als das dreifache beträgt. Dieser experimentelle Befund muss zu folgenden theoretischen Folgerungen führen:

Da die molekulare Leitfähigkeit des Chlorkaliums bei 0° und 125 L 77.6 beträgt und bei Metallammoniaksalzen, die sich in zwei Ionen spalten, folgende Werthe festgestellt worden sind: für $\left(Co{<}^{(NH_3)_5}_{SO_4}\right)Br$, μ_{128} bei $25^0 = 96.5$, und für $\left(Co{<}^{(NH_3)_4}_{NO_2}{}^{}_{Cl}\right)Cl$, bei 0° $\mu_{240} = 68$, während für dreiionige Salze die Leitfähigkeiten viel höher gefunden werden, z. B. für $BaCl_2$ $\mu_{125} = 131.8$, so kann man aus der Uebereinstimmung der molekularen Leitfähigkeit des grünen Chromchlorids mit derjenigen zweiioniger Salze schliessen, dass dasselbe in wässriger Lösung ebenfalls nur in zwei Ionen zerfallen ist. Aus der Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bis zum Werth 174 bei 0° und bis zu 320 bei 25°, lässt sich durch Vergleich mit den Leit-

fähigkeiten anderer Salze ableiten, dass dieser Aenderung des Leitvermögens eine Vermehrung der Ionenzahl von zwei auf vier entspricht.

Der oben abgeleitete Schluss, dass das grüne Chromchloridhydrat in wässriger Lösung nur in zwei Ionen zerfalle, wird unterstützt durch die bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode erhaltenen Resultate. Es ist im Mittel M = 125 gefunden worden, während sich für eine Spaltung in zwei Ionen $\frac{266.5}{2} = 133.2$ berechnet und für blaues Chlorid, wie die schon mitgetheilten Zahlen zeigen, der Werth 76 beobachtet wurde.

Die beiden physikalisch-chemischen Methoden führen somit übereinstimmend zum Ergebniss, dass das grüne Hydrat, $CrCl_3 + 6aq$, in wässriger Lösung primär einen Zerfall in zwei Ionen erleidet, während sich das blaue Chlorid in vier Ionen spaltet.

Diese Versuchsresultate stehen beim graublauen Chlorid mit dem chemischen Verhalten in guter Uebereinstimmung, denn die chemischen Reactionen lassen ein positives Chromion und drei Chlorionen nachweisen. Das chemische Verhalten des grünen Salzes $CrCl_3 + 6aq$ könnte dagegen, wenn es dem durch Péligot festgestellten Sachverhalt entsprechen würde, in keiner Weise mit den auf physikalisch-chemischem Wege gewonnenen Resultaten vereinbart werden. Nach Péligot und Jörgensen sollen nämlich $^2/_3$ des Gesammtchlors fällbar sein, d. h. es müsste sich die Formel der Verbindung folgendermaassen schreiben lassen, $\left(Cr{<}^{Cl}_{(OH_2)_6}\right)Cl$; damit müsste ein Zerfall in drei Ionen, $\left(Cr{<}^{Cl}_{(OH_2)_6}\right)$ und 2 Cl angenommen werden, während, wie schon erörtert worden ist, die festgestellten physikalisch-chemischen Constanten nur auf eine Spaltung in 2 Ionen schliessen lassen.

Dieser Widerspruch hat uns veranlasst, die Versuche über die Fällbarkeit des Chlors in der Lösung des grünen Chromchlorids zu wiederholen, wobei wir zu anderen Resultaten gelangt sind als Péligot und Jörgensen.

Es ist zunächst festgestellt worden, was man unter Berücksichtigung des raschen Steigens der Leitfähigkeit bei 25° voraussehen konnte, dass es bei gewöhnlicher Temperatur unmöglich ist, auch bei noch so schnellem Arbeiten einigermaassen übereinstimmende Resultate zu erhalten. Je nach der Zeit, die man zur Fällung des Chlorsilbers gebraucht, findet man alle möglichen Werthe, die $1^1/_2$—3 Chloratomen entsprechen, und es kann deshalb nur auf Zufall beruhen, dass Péligot und Jörgensen Werthe erhalten haben, die mit den für zwei Chloratome berechneten übereinstimmen.

So constatirten wir z. B. in einer ersten Bestimmung 24.67 pCt. fällbares Chlor; in einer zweiten, in der die Operation 10 Minuten gedauert hatte, wurden 30.59 pCt. und in einer dritten Probe nach 14-stündigem Stehen 36.33 pCt. Chlor gefunden; für zwei fällbare Chloratome berechnen sich 26.6 pCt. und für drei 39.9 pCt. Chlor.

Wir gingen deshalb, was unter Berücksichtigung der bei den Leitfähigkeitsbestimmungen gemachten Erfahrungen rathsam schien, zur Fällung des Chlorsilbers bei 0° über. Frisch bereitete, grüne Chromchloridlösungen wurden bei 0° mit einem Ueberschuss von Silbernitrat versetzt und die Chlorsilberfällungen möglichst rasch abfiltrirt.

Wir fanden an fällbarem Chlor 1. 15.54 pCt., 2. 15.34 pCt., 3. 15.61 pCt., 4. 15.32 pCt. Nach der Berechnung war für 1 Atom fällbares Chlor 13.3 pCt. und für 2 Atome 26.6 pCt. Chlor zu erwarten[1]).

Die bei 0° erhaltenen Werthe für fällbares Chlor beweisen schon vollständig, dass im grünen Hydrat nur $^1/_3$ des Gesammtchlors direct fällbar ist, woraus geschlossen werden kann, dass nur eines der drei Chloratome in der frisch bereiteten, wässrigen Lösung als selbstständiges Ion wirkt.

Wir konnten übrigens dem theoretisch geforderten Werth für fällbares Chlor dadurch noch näher kommen, dass wir das Chlorsilber nicht mehr gravimetrisch bestimmten, sondern titrimetrisch den Endpunkt der Fällung ermittelten und dadurch die Zeitdauer der Operation wesentlich abkürzten. Wenn zu einer mit Salpetersäure angesäuerten, auf 0° abgekühlten Chromchloridlösung Silbernitrat in solcher Menge zugesetzt wird, dass mehr als das zur Fällung des ionisirten Chlors Nöthige vorhanden ist, so muss eine Probe der Lösung auf Zusatz von mehr Silbernitrat zunächst klar bleiben; nach einiger Zeit wird durch das sich ionisirende und dadurch erneute Fällung bedingende Chlor wieder Trübung eintreten müssen. Das ist in der That der Fall, wie folgende Versuche zeigen. Bei einem Verbrauch von Silbernitrat, der 14.53 und 14.01 pCt. Chlor entsprach, blieb die entnommene Probe klar, bei 13.85 pCt. trübte sie sich sehr rasch, und bei 13.4 pCt. schon momentan. (Für 1 Cl berechnet sich 13.3 pCt.) Zu einem Theil der Versuche wurde Chromchlorid verwendet, das wir durch

---

[1]) Nachträglich sind noch mit Proben von grünem $CrCl_3 + 6H_2O$, das durch Auflösen von wasserfreiem violettem Chromchlorid und Krystallisation aus vollkommen neutraler Lösung erhalten worden war, Bestimmungen unter denselben Bedingungen durchgeführt worden, die dieselben Resultate ergeben haben.

	I.	II.	III.	
Direct gefälltes Chlor	16.00	14.87	15.25	pCt.
Nachträglich ausgefallen . . .	22.56	22.42	22.20	»

Reduction von Chromsäure hergestellt hatten, zu einem andern Theil solches, das aus wasserfreiem Chlorid durch Auflösen unter Mitwirkung geringer Mengen Chromchlorür erhalten worden war; ein Unterschied in den experimentellen Ergebnissen war nicht zu bemerken.

Die für fällbares Chlor beobachteten niedrigsten Werthe nähern sich beim Arbeiten nach der Titrirmethode bis auf einige Zehntelprocent den für $^1/_3$ des Gesammtchlors berechneten, und es stehen hiernach das chemische und physikalisch-chemische Verhalten des grünen Hexahydrats in vollständiger Uebereinstimmung. Nach dem Mitgetheilten kann über die verschiedene Function der Chloratome im grünen Chromchloridhydrat kein Zweifel mehr bestehen. Dieser Unterschied in den beiden Chlorfunctionen entspricht vollkommen demjenigen, der bei Metallammoniaksalzen z. B. dem Chloropentammincobaltchlorid, $\left(Co<^{Cl}_{(NH_3)_5}\right)Cl_2$, zu beobachten ist. Man wird deshalb zur Erklärung desselben die gleichen Annahmen machen müssen, die sich bei den Metallammoniaken als richtig erwiesen haben.

Auf Grund dieser Uebertragung ergiebt sich, dass im grünen Hydrat, $CrCl_3 + 6aq$, zwei Chloratome in directer Bindung mit dem Chromatom stehen, während das dritte Atom Chlor sich in indirecter Bindung befindet; diese Constitutionsverhältnisse sollen in folgender Formulirung zum Ausdruck gebracht werden: $(CrCl_2)Cl + 6H_2O$. Zur vollständigen Klarlegung des Molekülbaues des grünen Hydrats bleibt aber noch die Frage nach der Bindungsart der Wassermoleküle zu erledigen. Hierfür haben folgende Thatsachen Bedeutung:

Im grünen Chromchlorid sind zwei Wassermoleküle durch besondere Eigenschaften ausgezeichnet; sie sind weniger fest gebunden und, was das Wichtigste ist, sie können aus der Verbindung austreten, ohne damit eine Aenderung in der Function der Chloratome zu verursachen. Lässt man nämlich das grüne Hydrat, $CrCl_3 + 6aq$, über wasserentziehenden Mitteln stehen, so verliert dasselbe sehr schnell zwei Moleküle Wasser, aber bei noch so langem Trocknen über Phosphorsäureanhydrid geht nicht mehr Wasser verloren; die letzten vier Wassermoleküle sind nicht ohne tiefergehende Zersetzung der Verbindung zu entfernen. Das so gebildete Hydrat, $(CrCl_2)Cl + 4H_2O$, verhält sich chemisch noch ganz gleich wie das Hexahydrat, d. h. es kann aus seiner frisch bereiteten, wässrigen Lösung nur $^1/_3$ des Gesammtchlors momentan ausgefällt werden. Der Anfangswerth der molekularen Leitfähigkeit einer bei 0° dargestellten Lösung wurde bei 125 L Verdünnung zu $\mu_{125} = 49$ gefunden. Die soeben zusammengestellten Eigenschaften des Hydrats $CrCl_3 + 4aq$ zeigen eine ausserordentliche Aehnlichkeit mit denjenigen des Dichlorotetramminkobaltchlorids, resp. der entsprechenden Aethylendiaminverbindung, Di-

chlorodiäthylendiaminkobaltchlorid, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

	Gefundene Molekulargrösse	Molekulare Leitfähigkeit Temp. = 0°	Fällbares Chlor
$\left(Cr<\begin{matrix}(OH_2)_4\\Cl_2\end{matrix}\right)Cl$ . .	½ der normalen	$\mu_{125} = 50.30$	⅓ des Gesammtchlors
$\left(Co<\begin{matrix}en_2\\Cl_2\end{matrix}\right)Cl$ . . .	½ der normalen	$\mu_{125} = 51.46$	⅓ des Gesammtchlors

Dadurch wird man unwillkürlich veranlasst, die für das Dichlorotetrammincobaltchlorid auf Grund eines umfangreichen Thatsachenmaterials entwickelte Constitutionsformel, $\left(Co<\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right)Cl$, auf das Hydrat $CrCl_3 + 4aq$ zu übertragen. Dies führt dazu, die letztere Verbindung als Dichlorotetraquochromchlorid, $\left(Cr<\begin{matrix}Cl_2\\(OH_2)_4\end{matrix}\right)Cl$, aufzufassen, d. h. als das Chlorid eines complexen, einwerthigen, positiven Radicals, welches aus dem Chromatom, den beiden als Nichtionen vorhandenen Chloratomen und den vier Wassermolekülen besteht. Mit dieser Formel stehen die Eigenschaften der Verbindung in vollem Einklang.

Das Tetrahydrat geht durch Wasser wieder in das grüne Hexahydrat, $CrCl_3 + 6H_2O$, über; hierbei addiren sich zwei Wassermoleküle an das Dichlorotetraquochromchlorid, ohne dass die Function der Chloratome sich ändert; beim Wiederaustritt der beiden Wassermoleküle bildet sich ohne Functionsänderung des Chlors, wie schon oben erwähnt wurde, das Tetrahydrat.

Dieses eben geschilderte Verhalten der beiden, so leicht ein- und aus-tretenden Wassermoleküle lässt sich vergleichen mit demjenigen des Wassermoleküls im Dichlorotetramminkobaltchlorid,

$$\left(Co<\begin{matrix}Cl_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)Cl + H_2O,$$

welches insofern eine eigenartige Rolle spielt, als es auf die Function der Chloratome gar keinen Einfluss ausübt; das Dichlorotetramminkobaltchlorid verhält sich im wasserhaltigen und wasserfreien Zustand vollständig gleich. Unter Berücksichtigung der zahlreichen, in der Chemie der Metallammoniakverbindungen bekannten Beispiele, in denen die Anwesenheit solcher Wassermoleküle die Ionenfunction von Säureresten bedingt [Chloropentammin- und Aquopentammin-Kobaltsalze, $\left(Co<\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)Cl_2$ und $\left(Co<\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_5\end{matrix}\right)Cl_3$], kann man die inactive Rolle

des Wassermoleküls im $\left(Co<^{Cl_2}_{(NH_3)_4}\right)Cl + H_2O$, als »abnorm« bezeichnen.

Die zwei Wassermoleküle im grünen Chromchloridhydrat und dasjenige im Dichlorotetramminkobaltchlorid stehen, wie sich aus den soeben besprochenen Thatsachen ergiebt, im gleichen Verhältniss zu den Grundverbindungen, $\left(Co<^{Cl_2}_{(NH_3)_4}\right)Cl$ und $\left(Cr<^{Cl_2}_{(OH_2)_4}\right)Cl$, von denen sie sich ableiten. Es ist deshalb anzunehmen, dass ihre Stellung in den Molekülen, denen sie angehören, eine gleiche ist. Ueber diese Stellung erhält man zunächst beim Hydrat des Dichlorotetramminchlorids Aufschluss. Man kennt eine isomere Verbindung, das Chloroaquotetramminkobaltchlorid, $\left(Co<^{Cl}_{OH_2}_{(NH_3)_4}\right)Cl_2$, in der das Wassermolekül functionell dieselbe Rolle spielt, wie die Ammoniakmoleküle in den Metallammoniaken, und für welches deshalb angenommen werden muss, dass es wie diese in directer Bindung mit dem Metallatom stehe. Dadurch wird eine solche Bindung für das Wassermolekül des Dichlorotetramminkobaltchlorids ausgeschlossen; dasselbe muss seinen Bindungsort ausserhalb der ersten Sphäre des complexen Radicals haben, was durch die Formel, $\left(Co<^{Cl_2}_{(NH_3)_4}\right)Cl + 1\,aq$, im Gegensatz zu $\left(Co<^{Cl}_{OH_2}_{(NH_3)_4}\right)Cl_2$, ausgedrückt wird.

In Analogie hierzu muss die Constitutionsformel des grünen Chromchloridhydrats folgendermaassen: $\left(Cr<^{Cl_2}_{(OH_2)_4}\right)Cl + 2aq$ geschrieben werden.

Für das Isomerieverhältniss, in dem das graublaue Hexahydrat zum grünen steht, ist der Nachweis, dass das Erstere durch vorsichtiges Entwässern in das grüne Tetrahydrat übergeht, von Bedeutung. Der Wasseraustritt erfolgt aber in diesem Fall, wie beim Uebergang von Chloroaquotetramminkobaltchlorid in Dichlorotetramminkobaltchlorid,

$$\left(Co<^{Cl}_{OH_2}_{(NH_3)_4}\right)Cl_2 = H_2O + \left(Co<^{Cl_2}_{(NH_3)_4}\right)Cl,$$

unter Functionswechsel einer, den austretenden Wassermolekülen entsprechenden Anzahl Chloratome, nach folgender Gleichung:

$$(Cr(OH_2)_6)Cl_3 = 2H_2O + \left(Cr<^{Cl_2}_{(OH_2)_4}\right)Cl.$$

Vergleicht man die Constitutionsformeln der beiden isomeren Hexahydrate des Chromchlorids, $(Cr(OH_2)_6)Cl_3$ und $\left(Cr<^{Cl_2}_{(OH_2)_4}\right)Cl + 2\,aq$, so ist zu erkennen, dass die beiden Verbindungen im gleichen Isomerie-

verhältniss zu einander stehen, wie Chloroaquotetrammin- und Dichlorotetrammin-Kobaltchlorid. Diese Isomerieart, die durch die verschiedene Bindungsart von Wassermolekülen bedingt wird und deshalb für hydratartige Verbindungen typisch ist, wollen wir als »**Hydratisomerie**« bezeichnen.

Für die Frage nach den Bindestellen der beiden, nicht direct an Chrom geketteten Wassermoleküle des grünen Hydrats ist die Thatsache von Interesse, dass dieselben mit besonderer Leichtigkeit durch Metallsalzmoleküle ersetzt werden können, so z. B. durch zwei Moleküle Chlorcäsium.

Dem Hydrat $\left(Cr<\begin{matrix}(OH_2)_4\\Cl_2\end{matrix}\right)Cl + 2\,aq$ entspricht das von Wells und Boltwood[1]) dargestellte Doppelsalz $\left(Cr<\begin{matrix}(OH_2)_4\\Cl_2\end{matrix}\right)Cl + 2\,CsCl$. In diesem Cäsiumdoppelsalz ist ebenso wie im Hydrat ein engeres Radical $\left(Cr<\begin{matrix}Cl_2\\(OH_2)_4\end{matrix}\right)$ enthalten; die beiden Chlorcäsiummoleküle sind, ähnlich wie die Wassermoleküle im Hydrat, in sehr lockerer Weise an die normale Verbindung $\left(Cr<\begin{matrix}Cl_2\\(OH_2)_4\end{matrix}\right)Cl$ angelagert. Dies konnte durch Bestimmung des aus der frisch bereiteten Lösung des Salzes direct ausfällbaren Chlors in überzeugender Weise bewiesen werden. Die Grenze der directen Fällbarkeit liegt bei $^3/_5$ des Gesammtchlors, entsprechend der aufgestellten Formel:

$$\left(Cr<\begin{matrix}(OH_2)_4\\Cl_2\end{matrix}\right)Cl + 2\,CsCl,$$

d. h. das eine als Ion wirkende Chloratom des grünen Chlorids und das Chlor des Chlorcäsiums fallen direct als Chlorsilber aus. Die Analogie im Verhalten des Hydrats und des Doppelsalzes veranlasst uns anzunehmen, dass die Addition von zwei Molekülen Wasser und Chlorcäsium an die Verbindung $\left(Cr<\begin{matrix}Cl_2\\(OH_2)_4\end{matrix}\right)Cl$ durch dieselben Elemente veranlasst wird. Fragt man sich, welche Elemente es sein können, die diese Addition ermöglichen, so wird man durch die Zweizahl und durch die Thatsache, dass diese Additionsfähigkeit beim graublauen Hydrat nicht beobachtet werden kann, dazu geführt, diese Eigenschaft den beiden intraradicalen Chloratomen zuzuschreiben.

Für das Cäsiumsalz ergiebt sich dann die Formel $Cr<\begin{matrix}Cl.(CsCl)\\Cl.(CsCl)\\(OH_2)_4Cl\end{matrix}$,

die auch folgendermaassen geschrieben werden kann: $\left(Cr<\begin{matrix}ClCs\\ClCs\\(OH_2)_4\end{matrix}\right)Cl_3$.

[1]) Zeitschr. für anorgan. Chemie 10, 181.

Das Doppelchlorid kann somit aufgefasst werden als ein Hexahydrat des Chromchlorids $Cr(OH_2)_6Cl_3$, in welchem zwei Wassermoleküle durch zwei Chlorcäsiummoleküle ersetzt sind; das grüne Hydrat kann folgendermaassen: $Cr\begin{matrix}Cl\,H_2O\\Cl\,H_2O\\(OH_2)_4\,Cl\end{matrix}$ formulirt werden.

Das complexe Radical $\left(Cr<^{Cl_2}_{(OH_2)_4}\right)$ kann unter günstigen Bedingungen aus dem Chlorid in andere Salze, $\left(Cr<^{Cl_2}_{(OH_2)_4}\right)X$, übergehen. Nur ein charakteristisches Beispiel hierfür haben wir auffinden können, weil alle anderen Salze zu leicht löslich sind. In concentrirten Lösungen von grünem Chlorid erzeugt tetranitritodiamminkobaltsaures Kalium einen Niederschlag, der aus zarten, grüngelben Krystallblättern besteht. Die vollständige Reinigung dieser Verbindung ist wegen der anhängenden Chromchloridlauge unmöglich; die Untersuchung hat jedoch sehr wahrscheinlich gemacht, dass sie der Formel $\left(Cr<^{Cl_2}_{(OH_2)_4}\right)\cdot\left(Co<^{(NO_2)_4}_{(NH_3)_2}\right)$, entspricht.

Bekanntlich kann das Cäsiumchloriddoppelsalz

$$\left(Cr<^{Cl_2}_{(OH_2)_6}\right)Cl + 2\,CsCl,$$

dessen Constitution wir erörtert haben, unter Verlust von drei Molekülen Wasser in ein wasserärmeres, rothviolet gefärbtes Salz $CrCl_3 + 2\,CsCl + H_2O$ übergehen:

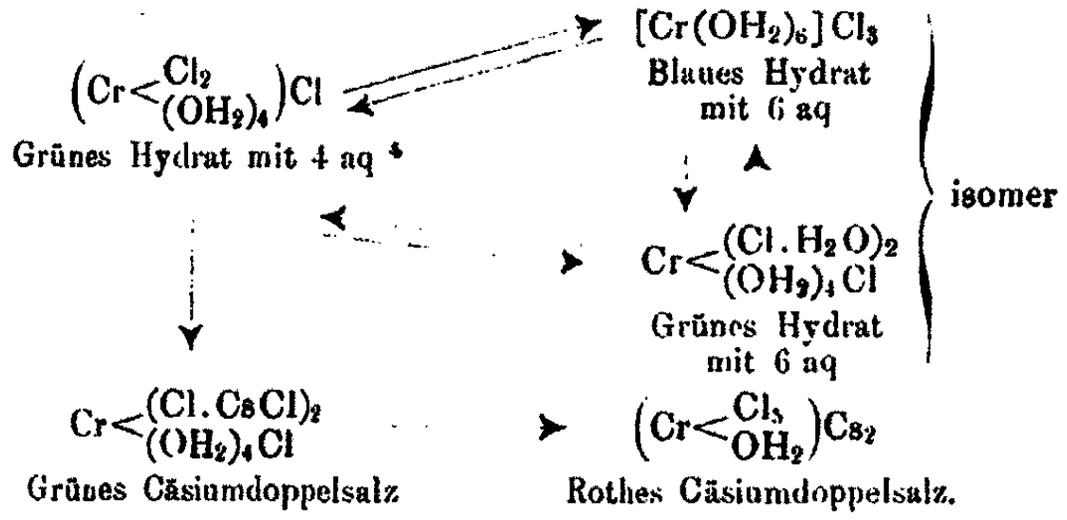
$$(CrCl_3 + 4\,H_2O + 2\,CsCl) = (CrCl_3 + H_2O + 2\,CsCl) + 3\,H_2O.$$

Diese Umwandlung, bei der das Wasser aus dem Complexe $\left(Cr<^{Cl_2}_{(OH_2)_4}\right)$ austreten muss, kann nur unter Functionswechsel der drei, im grünen Doppelchlorid ausserhalb des complexen Radicals stehenden Chloratome stattfinden, und es war deshalb theoretisch vorauszusehen, dass in der entstehenden neuen Verbindung überhaupt kein Chloratom mehr direct ionisirbar, d. h. kein Chlor mehr mit Silbernitrat direct fällbar sein würde.

Diese Folgerung beim Cäsiumsalz selbst durch Versuche zu stützen, ist nicht möglich gewesen, weil das Salz sehr schwer löslich ist und deshalb bis zur erfolgten Auflösung schon theilweise Ionisation des nicht direct ionisirbaren Chlors eingetreten ist. Wir haben jedoch ein derselben Doppelsalzreihe angehöriges, ebenfalls rothviolet gefärbtes Lithiumsalz darstellen können, das sich infolge seiner Hygroscopicität momentan auflöst. Die bei niedriger Temperatur bereitete, roth gefärbte Lösung dieses Salzes bleibt nun in der That auf Zusatz von Silbernitrat zunächst ganz klar, um dann nach einiger Zeit Chlorsilber abzuscheiden, womit bewiesen wird, dass sämmtliche Chloratome in

directer Bindung mit dem Chromatom stehen, d. h. dass für das Cäsium- und das Lithium-Salz die Formel $\left(Cr<^{Cl_5}_{OH_2}\right)R$ maassgebend ist.

Die bis jetzt erörterten Thatsachen lassen sich, wenn in Formeln ausgedrückt, folgendermaassen wiedergeben:



Wir glauben damit die Frage nach der Constitution der einfachen Hydrate und Doppelsalze des Chromchlorids in der Hauptsache gelöst zu haben, und werden uns in einer späteren Mittheilung dem Studium des grünen Hydrats mit 10 Mol. Wasser zuwenden.

Als Hauptresultat unserer Versuche über das grüne Hydrat, $CrCl_3 + 6aq$, können wir den Nachweis bezeichnen, dass in demselben nicht alle Wassermoleküle dieselbe Function haben, sondern dass die einen functionell den Ammoniakmolekülen in den bekannten Metallammoniaksalzen entsprechen, während den anderen, functionell unwirksamen Wassermolekülen die intraradicale Stellung in directer Bindung mit dem Metallatom nicht zukommt. Einen solchen Unterschied in der Function des Wassers in den Hydraten festzustellen, war bis jetzt nicht möglich gewesen; nach den beim Chromchlorid aufgefundenen Thatsachen ist zu erwarten, dass auch bei anderen Hydraten sich ähnliche Verhältnisse werden nachweisen lassen.

In Bezug auf die Ursache der Isomerie der beiden Hydrate, $CrCl_3 + 6\,aq$, glauben wir durch unsere Versuche vollständige Klarheit gewonnen zu haben.

Experimenteller Theil.

a) Graublaues Hydrat, $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$, Hexaquochromchlorid. Darstellung[1]): Eine Lösung von 50 g grünem Chromchlorid, $CrCl_3 + 6$ aq, in 50 g Wasser wird eine halbe Stunde lang unter Rückflusskühlung gekocht, wobei kaum eine Veränderung zu beobachten ist. Man kühlt sie dann durch Einstellen des Kolbens in eine Kältemischung

[1]) Methode von Recoura (Compt. rend. **102**, 548), etwas abgeändert.

ab und leitet unter zeitweiligem Schütteln Salzsäure-Gas ein, indem man durch häufige Erneuerung des Kältegemisches dafür sorgt, dass die Temperatur im Innern des Kolbens stets unter 0° bleibt. Wenn die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, lässt man das abgeschiedene feine Pulver sich zu Boden setzen und giesst dann die darüber stehende, blaugrüne Flüssigkeit ab; das Pulver selbst wird mit kalt gesättigter Salzsäure aus dem Kölbchen herausgespült, über einem durchlochten Porzellanplättchen, auf dem man durch aufgeschlämmten Asbest eine Filtrirschicht erzeugt hat, abgesaugt, auf einer Thonplatte abgepresst und mit Aceton verrieben und gewaschen, bis das Letztere sich nicht mehr grün färbt. Sobald das noch anhaftende Aceton verdampft ist, löst man das Product in 20 ccm Wasser, filtrirt etwa vorhandene Asbestfasern ab und leitet in die, mit kaltem Wasser gekühlte, blaue Lösung Chlorwasserstoffgas ein. Ist die Lösung mit Salzsäure gesättigt, so unterbricht man das Einleiten und stellt sie in fein gepulvertes Eis; sie wird nach einiger Zeit fast farblos, indem sich das Chlorid in körnigen, blaugrauen Krystallen abscheidet.

Statt der Asbestschicht kann man jetzt ein Stückchen Leinwand als Filter beim Absaugen benutzen. Man wäscht mit Aceton nach, bringt die Krystalle auf eine Thonplatte und trocknet sie über Schwefelsäure. Ausbeute 12 g.

0.7164 g Sbst.: 0.2027 g Cr_2O_3. — 0.5841 g Sbst.: 0.1677 g Cr_2O_3. — 0.1888 g Sbst.: 0.7866 g AgCl = 0.19453 g Cl.

$CrO_6H_{12}Cl_3$. Ber. Cr 19.54, Cl 39.90.
Gef. » 19.89, 19.65, » 39.79.

Das graublaue Chlorid ist viel zerfliesslicher als das grüne Salz. Es löst sich in Wasser unter Wärmeentwickelung auf; die Lösung ist blau mit einem Stich ins Rothe. Concentrirte Lösungen werden durch Erwärmen grün. In Alkohol ist das Chlorid leicht löslich, in Aceton unlöslich. Ueberschichtet man reines blaues Chlorid mit Aceton, so bleibt dieses anfangs farblos, um sich nach längerem Stehen grün zu färben; zum Schluss geht alles mit grüner Farbe in Lösung, wahrscheinlich in Folge der Umwandlung des blauen Chlorids in grünes, welches in Aceton löslich ist.

Mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt die blaue Lösung Salzsäure, und es fällt das blaue Sulfat mit 18 aq aus. Mit Tetranitritodiammincobaltammonium entsteht keine Fällung.

Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.
Temperatur 25° C.

v	μ_1	μ_2	n
125	321.5	326.8	329.2.
250	354.7	356.6	355.6.
500	396.1	408 2	402.1.
1000	429.8	441.1	435.4.

Die Leitfähigkeit dieses Salzes ändert sich mit der Zeit nicht; nach dreistündigem Stehen wurde der gleiche Werth beobachtet, wie am Anfang. Eine verdünnte blaue Lösung wird beim Erwärmen auf 60—80° grün, beim Erkalten aber wieder blau. Zur Feststellung, ob mit dieser Farbenänderung eine bleibende Veränderung des Salzes verbunden sei, wurden folgende Versuche ausgeführt.

Es wurde zunächst von einer Lösung von 125 L die Leitfähigkeit bestimmt, es war $\mu_{125} = 322.1$; ein anderer Theil derselben Lösung ergab nach dem Erhitzen und Wiedererkalten bei 25° μ_{125} zu 317.8. Da die Vermuthung nahe lag, dass eine Aenderung der Leitfähigkeit vielleicht deshalb nicht zu constatiren gewesen war, weil man zu langsam abgekühlt hatte, so wurde noch folgender Versuch ausgeführt:

0.4265 g bl. $CrCl_3$, 6 aq wurden bei 25° in 200 ccm Wasser gelöst; für μ_{125} wurde 324.2 gefunden. Ein Theil der Lösung wurde in einem gut verschlossenen Kolben im Wasserbade auf 70° erwärmt und dann möglichst rasch abgekühlt.

Es wurde $\mu_{125} = 318$ gefunden, obgleich nur 7 Minuten verflossen waren, vom Beginn der Abkühlung bis zur Bestimmung der Leitfähigkeit. Eine bleibende Aenderung konnte nicht nachgewiesen werden.

Bei 1° ergaben sich folgende Werthe für die Leitfähigkeit von $(Cr(OH_2)_6)Cl_3$:

0.0127 g, in der Zelle gewogen und in 20 ccm Wasser von 1° gelöst, gab $\mu_{124.35} = 173.1$.

Eine zweite Probe mit der gleichen Menge Substanz: $\mu_{125} = 176.3$.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung in wässriger Lösung durch Gefrierpunktserniedrigung wurden folgende Resultate erhalten:

in 100 g Wasser $CrCl_3$, 6 aq		Gefrierpunkts-erniedrigung	Molekular-gewicht
Ia)	3.415	0.820	79.1
b)	6.929	1.755	75.0
II.	7.489	1.900	74.8

$^1/_4$ des berechneten Molekulargewichts = 66.64.

Aus den von Marchetti[1]) für blaues Hydrat gefundenen Gefrierpunktserscheinungen ergeben sich folgende Molekulargewichte:

[1]) Gazetta Chimia 1892, XX., S. 375.

P	C	Aus P berechnetes $(Cr(OH_2)_6 Cl_3$	Molekulargewicht
0.5765	0.240	0.9698	76.7
1.0509	0.415	1.7679	80.9
1.3163	0.520	2.2345	81.6
1.7768	0.705	2.9892	80.6
2.9688	1.195	5.0046	79.5
3.7939	1.610	6.3827	75.3
4.8604	2.100	8.1770	74.0
6.3320	2.930	10.6530	69.1
7.4321	3.560	12.5039	60.7

Die Zahlen stimmen mit den von uns beobachteten gut überein.

b) Grünes Hydrat $CrCl_3 + 6\,aq = \left(Cr{<}^{Cl_3}_{(OH_2)_4}\right) Cl + 2\,aq.$

Das Salz wird am einfachsten aus wasserfreiem, violettem Chromchlorid dargestellt. Es ist nicht nöthig, die durch Zusatz von Chromchlorür erhaltene Lösung des Chlorids im Vacuum einzuengen, wie es Péligot[1]) gethan hat; wenn man eine concentrirte Lösung herstellt, so erstarrt dieselbe beim Abkühlen zu einem Krystallbrei.

7 g $CrCl_3$ werden mit 15 ccm Wasser gut verrieben und der gebildete Brei unter Umrühren mit etwas Chromchlorür versetzt. Die Flüssigkeit erwärmt sich bis nahe auf 100°; man filtrirt sofort ab und lässt erkalten, wobei sich das Salz in körnigen, grünen Krystallen abscheidet, die man absaugt und über Schwefelsäure trocknet.

1.1054 g Sbst.: 0.3194 g Cr_2O_3. — 0.5682 g Sbst.: 0.9213 g AgCl.

$CrCl_3 + 6H_2O$. Ber. Cr 19.54, Cl 39.09.

Gef. » 19.78, » 40.90.

Will man zur Darstellung des Chlorids von Chromsäure ausgehen, so schlägt man folgendes Verfahren ein[2]):

100 g käufliche Chromsäure werden in einem Kolben mit 400 ccm concentrirter Salzsäure versetzt. Die Mischung, aus der sich anfangs rothbraune Dämpfe entwickeln, wird während etwa einer Stunde unter Rückflusskühlung gekocht. Die heisse, grüne Lösung concentrirt man in einer Schaale, durch $1^1/_2$-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade, unter gleichzeitigem Einleiten eines lebhaften Stromes von Chlorwasserstoff. Zum Schluss wird in die sich abkühlende Lösung noch solange Salzsäure eingeleitet, bis aus dem sich bildenden Krystallbrei eben noch Gasblasen aufsteigen können,

[1]) Compt. rend. 19, 738.

[2]) Es wurde hier ziemlich genau nach den Vorschriften von Recoura, Compt. rend. 102, 515, gearbeitet.

dann lässt man während 6—8 Stunden stehen. Es bildet sich ein Kuchen aus rohem Chlorid, den man mit wenig Wasser zu einem Brei verreibt und auf einem Tuch absaugt, wodurch die Hauptmenge der anhaftenden Salzsäure in das Filtrat geht. Die von der Lauge getrennten Krystalle werden in der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst; die Lösung wird filtrirt und, ohne zu erwärmen, mit Salzsäuregas gesättigt, bis sie stark raucht. Nach einigen Stunden scheiden sich hellgrüne Krystalle des reinen Chlorids aus, die man von der Mutterlauge durch Absaugen trennt und über Schwefelsäure trocknet. Zur Entfernung von noch anhaftender Salzsäure wird das 1—2 Tage getrocknete Chlorid mit Aceton angerührt, abgesaugt und einige Male mit Aceton nachgewaschen. In trocknem Aceton löst sich nur wenig Chlorid auf. Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben folgende Analysenresultate:

0.4486 g Sbst.: 0.1293 g Cr_2O_3. — 0.4082 g Sbst.: 0.1169 g Cr_2O_3. — 0.4085 g Sbst.: 0.6590 g AgCl. — 0.3572 g Sbst.: 0.6295 g AgCl.

$CrO_6H_{12}Cl_3$. Ber. Cr 19.54, Cl 39.90.
Gef. » 19.73, 19.60, » 39.89, 40.19.

Eigenschaften: Die aus wasserfreiem Chromchlorid und aus Chromsäure dargestellten Salze sind identisch. Das grüne Hydrat hat eine hellgrüne Farbe, ist zerfliesslich, wobei es sich wahrscheinlich intermediär in ein höheres Hydrat umwandelt, denn es ballt sich zuerst zu Klümpchen zusammen, die erst nach einiger Zeit zerfliessen. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Aether. Mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt die Lösung des Chlorids Salzsäure, ohne eine Farbenänderung zu zeigen. Mit Tetranitritodiamminkobaltammonium, $\left(Co\begin{matrix}(NO_2)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right)NH_4$, entsteht ein schönes Salz; mit einigen Metallsalzen kann man Doppelsalze darstellen. Sowohl das feste Salz, als auch seine Lösungen sind durch einen intensiven, unangenehm süssen Geschmack ausgezeichnet; die Lösungen werden beim Stehen blau.

Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

Die in einem Kölbchen bereitete Lösung wurde in die Zelle gegeben.

$v = 125$. Temp. 25°.

Probe I.	μ	Probe II.	μ
Erste Bestimmung	131.6	Erste Bestimmung .	126.2
Bestimmung nach 2 Minuten	138.2	nach 3 Minuten	134.8
» » 5 »	150.2	» 5 »	144.7
» » 8 »	158.6	» 7 »	157.3
» » 11 »	173.3	» 11 »	172.7
» » 14 »	179.1	» 15 »	185.1

Probe I.					Probe II.			
				μ				μ
Bestimmung	nach	20	Minuten	194.5	nach	20	Minuten	195.1
»	»	25	»	205.1	»	27	»	206.6
»	»	30	»	214.4	»	32	»	213.7
»	»	35	»	221.6	»	38	»	219.8
»	»	40	»	227.3	»	43	»	226.2
»	»	45	»	233.0	»	50	»	234.1
»	»	50	»	238.7	»	55	»	237.4
»	»	1 St.	2 Min.	248.0	»	1 St.	5 Min.	243.3
»	»	1 »	22 »	258.5	»	1 »	15 »	249.3
»	»	1 »	33 »	265.0	»	1 »	25 »	253.4
»	»	1 »	50 »	272.7	»	5 Stdn.	5 »	301.7
»	»	1 »	55 »	278.2	»	48 »	5 »	320.2
»	»	4 Stdn.	5 »	304.2				
»	»	30 »	— »	314.7.				

Die Lösung wurde direct in der Zelle dargestellt.

v = 124.8. Temp. 25°.

				μ
So rasch als möglich bestimmt			. . .	110.9.
Nach 2	Minuten	»	. . .	134.8.
» 4	»	»	. . .	154.1.
» 6	»	»	. . .	166.1.
» 8	»	»	. . .	175.1.
» 10	»	»	. . .	181.8.
» 12	»	»	. . .	189.8.
» 17	»	»	. . .	202.6.
» 22	»	»	. . .	211.9.
» 27	»	»	. . .	218.0.
» 32	»	»	. . .	225.4.
» 55	»	»	. . .	246.7.
» 6	Stdn. 15 Min.[1])	»	. . .	307.4.

Von einer, im verschlossenen Kolben im Wasserbade während 1/4 Stunde auf 80—85° erwärmten Lösung wurde nach dem Abkühlen für μ_{125} bei 25° der Werth 518.4 gefunden.

Folgende Bestimmungen wurden ausgeführt, um die Grössenordnung der Leitfähigkeit bei niedriger Temperatur und die Wirkung des Wassers mit der Zeit festzustellen; v = 125.1.

[1]) Die Lösung war in einem geschlossenen Glaskolben aufbewahrt worden.

1.		2.		3.	
t	μ	t	μ	t	μ
1. Ables.	52.1	1. Ables.	50.5	1. Ables.	50.6
Nach 10 Min.	52.8	Nach 1 Min.	52.2	Nach 10 Min.	51.6
» 30 »	56.0	» 2 »	52.6	» 20 »	53.6
» 60 »	60.1	» 3 »	53.4	» 30 »	55.0
—	—	» 27 »	55.7	» 40 »	56.9
—	—	» 30 »	55.9	» 50 »	59.0
—	—	—	—	» 80 »	61.8

4.		5.		6.	
t	μ	t	μ	t	μ
1. Ables.	50.3	1. Ables.	49.0	1. Ables.	56.6
Nach 1 Min.	51.5	Nach 1 Min.	49.3	Nach ½ Std.[1])	60.0
» 3 »	52.2	» 2 »	49.9	» 6 »	81.2
» 5 »	52.6	» 5 »	50.4	» 14 »	97.2
» 10 »	53.3	» 10 »	51.0	» 18 »	106.6
» 15 »	53.9	» 15 »	51.5	» 24 »	115.9
» 25 »	54.8	» 25 »	52.6	» 64 »	141.2
» 40 »	56.6	» 40 »	55.9	» 73 »	149.7
» 60 »	58.6	» 60 »	57.2	» 88 »	164.2
» 80 »	60.9	» 80 »	59.4	—	—
—	—	» 120 »	63.0	—	—

Molekulargewichtsbestimmung.

Nach der Methode von Beckmann wurden folgende Resultate erhalten:

	Gramm. $CrCl_3$, 6 aq in 100 ccm H_2O	Temperatur-erniedrigung	Gefundenes Molekulargewicht
I. a)	1.7140	0.260	125.2
b)	4.8450	0.710	129.6
II.	1.3966	0.215	123.4
	Halbes berechnetes Molekulargewicht		133.28

[1]) Der Kolben mit der Lösung, mit feingepulvertem Eis umgeben, wurde im Eischrank aufbewahrt. Die Zelle, in der die Leitfähigkeiten gemessen wurden, stand ebenfalls in Eiswasser.

Marchetti[1]) hat ebenfalls die Gefrierpunktserniedrigung des grünen Chromchlorids bestimmt, aber die gefundenen Molekulargewichte nicht ausgerechnet. In nachstehender Tabelle sind die von ihm angegebenen Werthe zur Berechnung der Molekulargewichte benutzt worden. Mit P bezeichnete er das Gewicht der in 100 g Wasser gelösten, als wasserfrei berechneten Substanz, mit C die Gefrierpunktserniedrigung.

P	C	Aus P berechnetes $CrCl_3 + 6aq$	Molekulargewicht
0.5248	0.155	0.8828	108.2.
1.0386	0.295	1.7389	111.9.
1.7550	0.425	2.6497	118.4.
1.7841	0.480	3.0016	119.1.
2.5631	0.695	4.3171	118.0.
3.4259	0.955	5.7696	117.2.
4.8208	1.330	8.1105	115.8.
6.1755	1.735	10.3895	117.2.
8.5094	2.505	14.3008	108.4.
9.4371	2.915	15.877	103.5.

Die von ihm gefundenen Molekulargewichte sind somit zum Theil kleiner als die von uns beobachteten, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass die Bestimmungen nicht so schnell durchgeführt worden sind wie die unsrigen, und in Folge dessen eine theilweise Dissociation eingetreten war. Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedepunktserhöhungs-Methode, in absolutem Aethylalkohol ausgeführt, gaben uns folgende Daten:

	Substanz in 100 g abs. Alkohol	Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht
I.	3.5900	0.150	275.2
	6.9243	0.280	274.4
II.	4.5730	0.220	239.0
	7.6880	0.385	229.6
III.	4.425	0.160	318.0
	7.024	0.260	323.1
IV.	8.6371	0.135	309.8
Werthe von Piccini[2])	0.5244	0.028	215.3
	1.1286	0.059	219.9
	2.3213	0.117	228.1
	2.5916	0.120	248.5
	3.9725	0.199	229.4

Die erhaltenen Resultate zeigen in überzeugender Weise, dass die Methode unbrauchbar ist; es werden wahrscheinlich in Folge von

[1]) Gazzetta chimica 1892, XXII., pag. 375.
[2]) Zeitschr. für anorgan. Chem. 8, 115.

theilweisem und wechselndem Austritt von Wasser aus dem Chromchloridhydrat schwankende Werthe erhalten.

Bestimmung des direct fällbaren Chlors.

Zur Feststellung, wieviel Chlor direct durch Silbernitrat fällbar ist, wurden folgende Versuche ausgeführt. Da schon die Leitfähigkeit gezeigt hatte, dass die Lösung des grünen Chromchlorids bei 0° sich viel langsamer verändert als bei höherer Temperatur, so wurden die Bestimmungen bei 0° ausgeführt. Es wurden stets etwa 0.4 g Chromchlorid abgewogen und mit eiskaltem Wasser in eine mit etwa 15 Tropfen concentrirter Salpetersäure versetzte und ebenfalls bei 0° gehaltene Lösung von 1 g Silbernitrat eingespült, kräftig durchgeschüttelt und durch ein gehärtetes Filter abgesaugt. Diese Operationen wurden so rasch als möglich ausgeführt. Es ist klar, dass unter diesen Umständen nicht daran zu denken war, den Niederschlag durch Decantiren zu waschen, sondern man musste bemüht sein, gleich von Anfang an, möglichst allen Niederschlag auf das Filter zu bringen. Der Rest wurde mit salpetersäurehaltigem Wasser nachgespült und auf dem Filter noch einige Male mit solchem nachgewaschen. Das in der Saugflasche befindliche Filtrat trübte sich, kurz nachdem es das Filter klar passirt hatte, durch neuerdings ausgeschiedenes Chlorsilber. Der auf dem Filter befindliche Niederschlag wurde gewogen, im Filtrat wurde durch Erwärmen sämmtliches Chlor als Chlorsilber gefällt und ebenfalls gewogen.

Probe I.	0.3730 g Sbst. 0°	0.2345 g	AgCl
	Im Filtrat . . .	0.3710 »	»
» II.	0.3756 g Sbst. 0°	0.2330 »	»
	Im Filtrat . . .	0.3668 »	»
» III.	0.3927 g Sbst. 0°	0.2484 »	»
	Im Filtrat . . .	0.3799 »	»
» IV.	0.3872 g Sbst. 0°	0.2399 »	»
	Im Filtrat . . .	0.3811 »	»

Daraus berechnete pCt. Chlor:

	Bei 0° so rasch als möglich filtrirt	Im Filtrat	Summa
Probe I.	15.54	24.59	40.13
» II.	15.34	24.14	39.48
» III.	15.61	23.92	39.53
» IV.	15.32	24.34	39.66

Berechnet für 1 Cl 13.3, für 2 Cl 26.6, für 3 Cl 39.9

Zum Vergleich wurden auch zwei Fällungen bei Zimmertemperatur ausgeführt.

1. 0.4009 g $CrCl_3$, 6 aq in eine Silbernitratlösung (1 g $AgNO_3$ + 15 Tropfen conc. HNO_3) hineingespült und möglichst rasch abfiltrirt, gaben: 0.4 g AgCl, das sind 24.67 pCt. Cl, also etwa $^2/_3$ des Gesammtchlors.

2. 0.4064 g $CrCl_3$, 6 aq. in die Silbercitratlösung gespült und nach 10 Minuten abfiltrirt, gaben: 0.5027 g AgCl = 30.59 pCt. Cl.

Nach 14 Minuten wurde das Chlorsilber, das sich im Filtrat abgeschieden hatte, abfiltrirt und gewogen; es waren 0.0943 g Chlorsilber = 5.74 pCt. Das Filtrat wurde erwärmt, und man fand 0.0508 g Chlorsilber = 3,09 pCt., Summa 39.42 pCt. Chlor.

Arbeitet man also möglichst rasch, so erhält man bei gewöhnlicher Temperatur Werthe, die den für 2 Chlor berechneten nahe kommen, und es sind daraus die Angaben von Péligot und Jörgensen zu erklären.

Wir haben auch die Versuche von Péligot, der das Chlor durch Titriren bestimmte, wiederholt. Die verwendete Silbernitratlösung war nahezu gleich stark wie die, welche Péligot verwendet hat; bei jener entsprach 1 ccm 0.0044 g Chlor, bei der hier gebrauchten 0.0045 g Cl. Zuerst wurden Versuche in neutraler Lösung, mit Kaliumchromat als Indicator, angestellt; in der grünen Lösung liess sich aber ein Farbenumschlag nicht erkennen. Es wurde daher aus der Bürette eine gewisse Menge Silbernitrat in die Chromchloridlösung herausgelassen, heftig geschüttelt, einige Tropfen der klaren Flüssigkeit herausgenommen und mit einem Tropfen concentrirter Silbernitratlösung versetzt. Blieb die Probe klar, so war ersichtlich, dass man der Bürette mehr Silbernitrat entnommen hatte, als zur Fällung des momentan dissociirten Chlors nöthig war; trübte sich die Probe, so war zu wenig Silbernitrat zugesetzt worden. Auf diese Weise konnte man sich den wahren Werthen von beiden Seiten nähern.

Das gewogene Chromchlorid wurde mit Eiswasser in ein Titrirkölbchen gespült, in dem sich 15—20 Tropfen concentrirter Salpetersäure befanden; man liess dann auf einmal die angegebene Menge Silbernitrat zufliessen, schüttelte um und entnahm die Probe.

Aus wasserfreiem Chromchlorid dargestelltes $CrCl_3$, 6 aq:

g Chlorid	Verbrauchte Menge $AgNO_3$ in ccm	Entsprechende pCt. Cl	Die entnommene Probe
0.3579	17.5	22.07	blieb klar
0.5864	18.9	14.53	» »
0.5084	15.6	13.85	trübte sich rasch
0.4542	13.3	13.20	trübte sich momentan

Aus Chromsäure dargestelltes Chlorid:

g Chromchlorid	Verbrauchte Menge $AgNO_3$ in ccm	Entsprechende pCt. Cl	Die entnommene Probe
0.5028	17.6	15.79	blieb klar
0.4794	14.9	14.01	» »
0.4879	14.5	13.40	wurde momentan getrübt
0.4649	13.1	12.60	» » »

c) **Grünes Chromchlorid, $CrCl_3 + 4\,aq = \left(Cr{<}^{Cl_2}_{(OH_2)_4}\right)Cl$.**

Trocknet man grünes $CrCl_3 + 6$ aq im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure, so wird ihm Wasser entzogen; 3.0246 g verloren bei 15-tägigem Stehen im Vacuum 0.3027 g an Gewicht, das entspricht 13.11 pCt. Der Verlust von 2 Wassermolekülen verlangt 13.52 pCt.

Die Analyse des getrockneten Chlorids ergab folgende Werthe:

T bezeichnet die Zeit, während der die zur Analyse verwendete Substanz im Vacuum über Schwefelsäure aufbewahrt wurde.

T				
$\frac{1}{2}$ h:	0.6035 g	Sbst.	gab 0.1892 g	Cr_2O_3.
15 Tage:	0.9752 »	»	» 0.3182 »	»
30 » :	0.6702 »	»	» 0.2473 »	»
30 » :	0.3562 g	»	» 0.6631 »	AgCl.

$CrO_4H_8Cl_3$. Ber. Cr 22.60, Cl 46.13.
Gef. » 21.56, 22.33, » 46.03.

Von der durch 30-tägiges Trocknen erhaltenen Substanz wurde die Leitfähigkeit bestimmt. Temperatur 1°, v = 125.

	h		h
Möglichst rasch bestimmt	49.5	Möglichst rasch bestimmt	49.1
Nach 5 Min.	» 50.3	Nach 5 Min.	» 48.8
» 10 »	» 50.8	» 10 »	» 50.5
» 20 »	» 51.7	» 20 »	» 51.2
» 30 »	» 52.4	» 50 »	» 54.1
» 40 »	» 52.7	» 80 »	» 58.2
» 110 »	» 63.5	» 140 »	» 55.4
		» 270 »	» 74.3
		» 360 »	» 78.7
		» 480 »	» 83.0

Der Austritt der beiden Moleküle Wasser hat somit keine Aenderung in der Function der Chloratome verursacht, denn sonst hätten die gefundenen Anfangswerthe viel tiefer sein müssen.

d) $\left(Cr{<}^{Cl_2}_{(OH_2)_4}\right)\ \left(Co{<}^{(NO_2)_4}_{(NH_3)_2}\right) + 2\,aq.$

Einer bei 35° gesättigten, noch warmen, wässrigen Lösung von Tetranitritodiamminkobaltammonium[1]), $\left(Co{<}^{(NO_2)_4}_{(NH_3)_2}\right)NH_4$, fügt man 20 g grünes Chromchlorid, $CrCl_3 + 6$ aq, auf einmal hinzu und verreibt dasselbe mit dem Spatel, damit es möglichst rasch in Lösung gehe.

Das angewandte Chromchlorid muss ganz rein sein; die Temperatur darf nicht über 35° steigen. Wenn alles Chlorid verrieben ist, schüttelt man die Flüssigkeit, in welcher sich gleich beim Eintragen

[1]) Jörgensen, Zeitschr. für anorgan. Chem. 17, 477.

goldglänzende Krystallflitter ausgeschieden haben, in ein zweites Gefäss, um etwa ungelöstes Chromchlorid zurückzuhalten. Man lässt dann im Eiswasser erkalten, saugt ab und wäscht einige Male mit einem Gemisch von einem Theil Aceton und vier Theilen Aether, bringt das Krystallpulver auf eine Thonplatte und trocknet es über Schwefelsäure. Eine vollständige Reinigung des Körpers gelingt nicht; es hängen ihm stets Spuren von Chromchlorid an, sodass die Analysen nur angenäherte Werthe ergeben haben. Chlor und Chrom findet man zu viel, Stickstoff und Kobalt zu wenig. Trotz der geringen Uebereinstimmung ist obige Formel sehr wahrscheinlich; wir schliessen dies aus der Zusammensetzung einer analogen Verbindung aus grünem Chrombromid,

$$\left(Cr<^{Br_2}_{(OH_2)_4}\right)\ \left(Co<^{(NO_2)_3}_{(NH_3)_2}\right) + 2\,aq,$$

die sich leichter rein darstellen lässt, und die wir später beschreiben werden.

Die Bildung des Körpers geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\left(Cr<^{Cl_2}_{(OH_2)_4}\right)\begin{matrix}(OH_2)_2\\Cl\end{matrix} + \left(Co\begin{matrix}(NO_2)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right)NH_4 = NH_4Cl$$
$$+ \left(Cr\begin{matrix}Cl_2\\(OH_2)_4\end{matrix}\right)\cdot\left(Co\begin{matrix}(NO_2)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right) + 2\,aq.$$

Dass der Ammoniumrest nicht in den neuen Körper eintritt, wurde dadurch bewiesen, dass man an Stelle des Ammoniumsalzes das Kaliumsalz zur Herstellung verwendete und dabei die gleiche Verbindung erhielt, in der sich kein Kalium nachweisen liess. Das neue Salz ist gelbgrün gefärbt, blättrig krystallisirt, hat starken Goldglanz. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton und wird aus Letzterem durch Aether wieder ausgefällt, doch scheint hierbei eine geringe Zersetzung stattzufinden.

e) Grünes Cäsiumchromchlorid, $\left(Cr<^{Cl_2}_{(OH_2)_4}\right)Cl + 2\,CsCl$.

3 g CsCl und 6 g $CrCl_3$, 6 aq werden in 7 g Wasser gelöst, filtrirt, mit 20 Tropfen bei 0° gesättigter Salzsäure versetzt und in eine Kältemischung gestellt. Die abgesaugten Krystalle können über Schwefelsäure getrocknet werden, ohne dass sie Wasser verlieren.

Dieses Salz wurde schon von Wells und Boltwood[1]) beschrieben:

0.5641 g Subst.: 0.7026 g AgCl. — 0.6120 g Subst.: 0.7751 g AgCl. — 1.1932 g Subst.: 0.1577 g Cr_2O_3.

$CrO_4H_8Cl_5Cs_2$. Ber. Cr 9.18, Cl 31.24.
Gef. » 9.05, » 30.8, 31.32.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem Bd. 10, 181.

Die Titration mit Silbernitrat ergab:

g Subst.	ccm $AgNO_3$	g Chlor	pCt. Cl	die Probe
0.5504	24.2	0.1091	19.83	blieb klar
0.4814	20.4	0.0920	19.12	» »
0.2591	10.8	0.0483	18.61	wurde getrübt.

Da sich für $^3/_5$ des Gesamtchlors 18.74 pCt. ergiebt, so ist aus dem gewonnenen Resultat zu schliessen, dass nur $^3/_5$ fällbares Chlor vorhanden sind.

f) Rothes Rubidiumchromchlorid, $\left(Cr<\begin{matrix}Cl_5\\OH_2\end{matrix}\right)Rb_2$.

Es ist nicht nöthig, zur Darstellung dieses Salzes den von Neumann[1]) angegebenen, etwas langen Weg zu benutzen; man erhält es auch, wenn man in eine Lösung von Chromchlorid und Rubidiumchlorid Salzsäure einleitet, unter gleichzeitigem Abdampfen auf dem Wasserbade, bis sich rothe Krystalle ausscheiden. Nach dem Erkalten giesst man die Mutterlauge ab, giebt Alkohol zu den Krystallen, wäscht sie einige Male mit Alkohol und zum Schluss mit Aether ab. Wenn man einen Ueberschuss von Chromchlorid oder die Mutterlauge von der Darstellung des grünen Doppelsalzes verwendet hat, so erhält man den Körper vollständig rein, da das Chromchlorid durch Waschen mit Alkohol entfernt wird.

Dieses Doppelsalz hat eine rothviolette Farbe und ist feinkrystallinisch. Es löst sich in kaltem Wasser nur langsam auf, rasch in heissem, aber immer mit grüner Farbe, also unter Veränderung.

Die Analyse ergab Werthe, die mit den von Naumann erhaltenen übereinstimmen.

0.1971 g Subst.: 0.3387 g AgCl. — 0.2079 g Subst.: 0.3510 g AgCl. — 0.3624 g Subst.: 0.1612 g Cr_2O_3.

$CrOH_2Cl_5Rb_2$. Ber. Cr 12.46, Cl 42.39.
Gef. » 12.30, » 42.38, 41.76.

Wegen der Unmöglichkeit, das Chlorid in unveränderter Form in Lösung zu bringen, wurden hier keine Versuche bezüglich der Fällbarkeit des Chlors gemacht.

g) Rothes Lithiumdoppelsalz, $\left(Cr<\begin{matrix}Cl_5\\OH_2\end{matrix}\right)Li_2 + 4\,aq.$

Eine Lösung von 5 g LiCl und 17 g $CrCl_3$, 6 aq wird unter Einleiten von HCl auf dem Wasserbade eingedampft. Wenn die Flüssigkeit fast verdampft ist, scheidet sich ein rothes Pulver aus, welches man rasch absaugt und dann auf einer Thonplatte in einem mit Phosphorsäureanhydrid gefüllten Exsiccator aufbewahrt. Dieses Lithiumsalz ist äusserst hygroskopisch. In eiskaltem Wasser löst es sich

[1]) Ann. d. Chem. 244, 329.

momentan auf, unter Bildung einer rothen Lösung, die mit Silbernitrat versetzt, während einigen Augenblicken vollständig klar bleibt. In Alkohol löst es sich leicht mit grüner Farbe.

0.1872 g Subst.: 0.4104 g AgCl. — 0.5485 g Subst.: 1.1646 g AgCl. — 0.5289 g Subst.: 0.1242 g Cr_2O_3 = 0.08503 g Cr.

$CrO_5H_{10}Cl_5Li_2$. Ber. Cr 15.62, Cl 53.14.
Gef. » 16.07, » 54.21, 52.5

Zur Feststellung, ob die Dissociation der Chloratome stufenweise erfolge, wurde die Chlorsilbermenge bestimmt, die bei möglichst schnellem Abfiltriren schon abgeschieden ist; die so gewonnenen Resultate sind sehr schwankend und können deshalb theoretisch nicht verwerthet werden.

Bei 0° gefällt und möglichst rasch filtrirt, gaben:

0.2870 g Subst.: 0.2487 g AgCl	23.93 pCt.	Cl
Im Filtrat wurde gef. 0.3085 g AgCl . .	29.68 »	Cl
Summe	53.61 pCt.	Cl
0.4064 g Subst.: 0.6096 g AgCl	37.12 pCt.	Cl
Im Filtrat wurden gef. 0.2736 g AgCl . .	16.41 »	Cl
Summe	53.53 pCt.	Cl

Auch ein grünes Lithiumchloriddoppelsalz kann dargestellt werden, wenn man eine möglichst concentrirte Lösung von 2 g LiCl und 8 g $CrCl_3$, 6 aq in einer Kältemischung, nach vorherigem Zusatz von 20 Tropfen concentrirter Salzsäure, abkühlt; es wurde nicht näher untersucht.

Zürich, Universitätslaboratorium, Mai 1901.

---

243. O. Brunck: Die Cyanverbindungen des Silbers und Kupfers in der Gewichtsanalyse.

[Eingegangen am 20. April 1901.]

Bei der quantitativen Trennung der Metalle der Schwefelwasserstoff-Gruppe auf Grund der verschiedenen Eigenschaften ihrer Cyanverbindungen werden Silber und Kupfer zusammen in cyankalischer Lösung erhalten. Die Trennung dieser Metalle erfolgt dann nach der übereinstimmenden Angabe fast aller Lehrbücher der analytischen Chemie dadurch, dass man die Lösung mit Salpetersäure ansäuert und gelinde erwärmt, bis das mit Cyansilber ausgefallene Kupfercyanür wieder in Lösung gegangen ist, worauf Ersteres auf gewogenem Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen wird. Die Unsicherheit der nach dieser Methode erhaltenen Analysenresultate veranlassten mich, das Verhalten der Cyanverbindungen beider Metalle gegen überschüssige Salpetersäure näher zu prüfen.

Cyansilber wird in fast allen neueren Lehr- und Hand-Büchern als unlöslich in verdünnter Salpetersäure bezeichnet.

Im Widerspruche damit steht eine ältere Angabe von Thaulow[1]), dass Cyansilber sich in kochender verdünnter Salpetersäure etwas löse und beim Erkalten als gallertartiger Niederschlag wieder abscheide, dass aber selbst sehr verdünnte kalte Salpetersäure etwas Cyansilber auflöse. Nach meinen Beobachtungen wird Cyansilber von kalter verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen, auch nicht in frisch gefälltem, äusserst fein vertheiltem Zustande. Bei höherer Temperatur und namentlich bei Siedehitze wird es jedoch selbst von der stark verdünnten Säure ganz beträchtlich zersetzt unter Entwickelung von Cyanwasserstoff. Dieser verbleibt theilweise in der Flüssigkeit und fällt beim Erkalten einen Theil des gelösten Silbers wieder aus als feinflockigen, aber nicht gallertartigen Niederschlag. Es findet eine umkehrbare Reaction statt

$$AgCN + NO_3H \rightleftarrows AgNO_3 + CNH.$$

Ein Ueberschuss von Cyanwasserstoffsäure, wie er beim Ausfällen des Cyansilbers aus einer überschüssiges Cyankalium enthaltenden Lösung erhalten wird, vermag daher den Verlauf der Reaction im Sinne von rechts nach links beim Erkalten zu begünstigen. Etwas Silber bleibt jedoch immer gelöst.

Von trocknem Cyansilber gingen bei einstündigem Erhitzen mit einer einprocentigen Salpetersäure bis nahe zum Sieden etwa 5 pCt. in Lösung; aus dem Filtrate schied sich beim Erkalten nur der kleinere Theil wieder aus, während die Hauptmenge in Lösung verblieb. Concentrirtere Säuren wirken entsprechend stärker.

Trocknes Kupfercyanür wurde von einer zweiprocentigen Salpetersäure bei einstündigem Erhitzen auf Siedetemperatur nicht merklich angegriffen. In frisch gefälltem Zustande wird es unter diesen Bedingungen zersetzt, jedoch so langsam, dass die 0,25 g Kupfer entsprechende Menge Cyanür 2 Stunden zur vollständigen Lösung bedurfte. Von einer dreiprocentigen Säure wurde die gleiche Menge Kupfercyanür beim Erhitzen bis nahe zum Sieden in einer Viertelstunde gelöst. Eine fünfprocentige Salpetersäure wirkt schon bei 60—70° ein, wenn auch nur langsam. Die 0.3 g Kupfer entsprechende Menge Cyanür wurde durch dreiviertelstündiges Erhitzen auf diese Temperatur gelöst.

Bei der Trennung des Silbers von Kupfer muss man also, falls man durch »gelindes« Erwärmen das mit ausgefallene Kupfercyanür wieder in Lösung bringen will, den Säureüberschuss so bemessen, dass nach der Zersetzung des überschüssigen Cyankaliums, der com-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 31, 223 [1844].

plexen Cyanverbindungen und des eventl. vorhandenen kohlensauren Alkalis die Flüssigkeit mindestens 5 pCt. freie Salpetersäure enthält; beim Erhitzen auf Siedetemperatur genügt ein Säureüberschuss von 2—3 g NO_3H auf 100 ccm Flüssigkeit. Unter diesen Verhältnissen erleidet aber auch das Cyansilber eine beträchtliche Zersetzung, und beim Erkalten bleibt etwas Silber in Lösung, dessen Menge wegen des Ueberschusses an Cyanwasserstoffsäure natürlich viel geringer ist als beim Erhitzen von reinem Cyansilber mit der gleich starken Säure.

Bei einer Reihe qantitativer Versuche betrug der Verlust in der Regel mehrere Milligramme Silber, überstieg aber auch in den günstigsten Fällen die bei einer exacten Trennungsmethode zulässigen Grenzen. Bei der Analyse selbst liegen die Verhältnisse noch ungünstiger. Da sich der Augenblick, wo alles Kupfercyanür in Lösung gegangen ist, dem Auge nicht zu erkennen gibt, muss man, um sicher zu gehen, das Erhitzen eher etwas länger fortsetzen. Anderenfalls ist es leicht möglich, dass etwas Kupfer beim Silber bleibt, wodurch beide Fehler sich theilweise compensiren können und die Trennungsmethode dann genauer erscheint als sie thatsächlich ist. Denn das in der Lösung verbleibende Silber wird als Kupfer gewogen, gleichgültig ob man dieses Metall als Sulfür oder elektrolytisch bestimmt.

Bei Abwesenheit von Kupfer lässt sich Silber als Cyansilber so gut wie vollständig abscheiden, wenn man nur schwach ansäuert und entweder, ohne zu erwärmen, bis zur völligen Klärung der Flüssigkeit stehen lässt oder auf höchstens 50° nicht länger als ½ Stunde erwärmt und erst nach völligem Erkalten filtrirt. Wesentlich genauere Resultate als beim Wägen als Cyansilber erhält man, wenn man den Niederschlag durch Erhitzen im Chlorstrome im Rose'schen Tiegel in Chlorsilber überführt, wobei es gleichgültig ist, ob beim Verbrennen des Filters mehr oder weniger paracyanhaltiges Silber entsteht. Man kann das Cyansilber auch durch Schmelzen mit Schwefel und Soda in Schwefelsilber überführen, dieses in Salpetersäure lösen und das Silber mit Salzsäure fällen.

Silber und Kupfer lassen sich in cyankalischer Lösung aber auch durch Elektrolyse trennen, wenn man, wie zuerst Freudenberg[1]) gezeigt hat, die verschiedene Zersetzungsspannung beider Metalle benutzt. Die Möglichkeit, Silber in cyankalischer Lösung auch bei Gegenwart von Kupfer elektrolytisch zu bestimmen, wurde durch Classen und seine Schüler bestätigt. Ersterer[2]) schreibt vor, dabei mit

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 97 [1893].
[2]) A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse. IV. Aufl.

einer Spannung von 1—1.4 Volt und Stromdichten von 0.03—0.09 Ampère zu arbeiten.

So interessant in wissenschaftlicher Hinsicht die Möglichkeit der elektrolytischen Metalltrennung durch Variation der Spannung ist und so instructiv derartige Versuche für den elektrochemischen Unterricht sein mögen, so stehen der Anwendung dieser Methode in der analytischen Praxis verschiedene Hindernisse im Wege. Einmal ist es, sofern keine Thermosäule zur Verfügung steht, bei Stromquellen von nur sprungweise veränderlicher Spannung (Accumulatoren) unbequem, durch vorgeschaltete Widerstände oder Anwendung eines Nebenschlusses die Elektrodenspannung auf das erforderliche geringe Maass herabzudrücken, namentlich wenn dieselbe Stromquelle gleichzeitig zur Fällung anderer, eine wesentlich höhere Spannung erfordernder Metalle dienen muss. Des weiteren bleibt die Klemmenspannung nicht constant, sondern wächst im Verlaufe der Elektrolyse, sodass man bei Beginn derselben erheblich unter der zulässigen Maximalspannung bleiben muss. Die niedrige Spannung bedingt wieder die Anwendung nur kleiner Stromdichten. Bei der Bestimmung kleiner Silbermengen neben viel Kupfer, ein Fall, der in der Praxis am häufigsten vorkommt, lässt nach Revay[1]) die Methode überhaupt im Stiche[2]).

Die Bestimmung selbst kleiner Silbermengen neben sehr viel Kupfer gelingt bei viel grösseren Stromdichten und bei Spannungen, die weit oberhalb der Zersetzungsspannung des Kupfers liegen, wenn man die Menge des ohnehin stets im Ueberschusse vorhandenen Cyankaliums derart vergrössert, dass die an sich schon sehr geringe Dissociation des complexen Kupfersalzes in der Lösung so weit herabgedrückt wird, dass sie praktisch gleich Null wird und eine Ausfällung von Kupfer nicht eintritt. Da die Wirkung des Cyankaliums von seiner Concentration abhängt, da ferner bei der Elektrolyse ein Verbrauch an demselben stattfindet, so genügt die Angabe, die wievielfache Menge gegenüber den vorhandenen Metallen anzuwenden sei, nicht. Zahlreiche Versuche haben ergeben, dass es ausreicht, ausser der zur Bildung der complexen Salze nothwendigen Menge Cyankalium, noch 2 g auf je 100 ccm Flüssigkeit zuzusetzen. Unter diesen Bedingungen gelang die Trennung selbst bei Spannungen von über 4 Volt und Stromdichten bis 0.5 Ampère. Nur bei Gegenwart sehr grosser Mengen von Kupfer empfiehlt es sich, nicht über eine Stromdichte von 0.25 Ampère hinauszugehen oder einen entsprechend grösseren Ueberschuss an Cyankalium anzuwenden. Diese Versuchsbedingungen wurden unter ausschliesslicher Benutzung Winkler'scher

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 313 [1897/98].

[2]) Vergl. auch B. Neumann, die Elektrolyse als Hilfsmittel in der analytischen Chemie. Halle a. S. 1896.

Drahtnetzelektroden ermittelt. Die Unannehmlichkeit, dass bei Anwendung stärkerer Ströme sich Zersetzungsproducte des Cyankaliums (Paracyan) ausscheiden, kann durch einen kleinen Zusatz von Kaliumhydroxyd vermieden werden, welches das an der Anode frei werdende Cyan unter Bildung von Kaliumisocyanat bindet. Die Ausfällung des Silbers war bei der folgenden Versuchsreihe in 2 bis höchstens 3 Stdn. beendet. Jedoch kann man unter den angegebenen Bedingungen die Elektrolyse ruhig einige Stunden länger fortsetzen, ohne ein Ausfallen von Kupfer befürchten zu müssen.

Das Auswaschen muss ohne Stromunterbrechung erfolgen, was man am einfachsten dadurch erreicht, dass man beide Elektroden sammt dem Stativ aus der Flüssigkeit heraushebt und sofort in ein danebenstehendes Bechergläschen mit destillirtem Wasser taucht, worauf man den Strom unterbrechen kann[1]).

Bei der folgenden Versuchsserie wurden Silber und Kupfer in Form salpetersaurer Lösungen von bekanntem Gehalte angewandt. Abgemessene Volumina wurden mit Kalilauge neutralisirt, mit Cyankalium (von Kahlbaum) und 0.5 g Kaliumhydroxyd versetzt, auf ein bestimmtes Volumen, meist 100 ccm, gebracht und bei gewöhnlicher Temperatur elektrolysirt.

No.	Angewandt Ag	Angewandt Cu	CNK g	Vol. ccm	Spannung V	D_A^{100}	Gef. Ag	Differenz
1	0.2425	0.0858	3.0	100	2.7—3.1	0.45	0.2430	+ 0.0005
2	0.2182	0.1287	3.0	100	2.5—2.9	0.40	0.2182	± 0
3	0.1212	0.1716	3.0	100	3.8—3.95	0.30	0.1210	— 0.0002
4	0.0970	0.2574	3.2	100	2.6—2.9	0.30	0.0965	— 0.0005
5	0.0727	0.3432	3.5	100	3.4—4.0	0.25	0.0725	— 0.0002
6	0.0485	0.4291	4.0	100	2.7—3.4	0.20	0.0480	— 0.0005
7	0.1212	0.1287	4.0	150	2.6—3.15	0.50	0.1214	+ 0.0002
8	0.0970	0.1716	5.0	200	2.3—2.9	0.40	0.0967	— 0.0003
9	0.1940	0.2574	6.0	250	2.2—2.9	0.30	0.1942	+ 0.0002
10	0.0970	0.2145	3.0	100	3.3—3.8	0.40	0.0968	— 0.0002
11	0.1212	0.1287	3.0	100	4.6—4.9	0.30	0.1214	+ 0.0002
12	0.1212	0.1287	4.0	150	2.3—2.8	0.40	0.1211	— 0.0001
13	0.0485	0.2574	4.0	170	2.2—2.8	0.30	0.0487	+ 0.0002
14	0.0970	0.1287	3.0	100	2.2—2.5	0.40	0.0970	± 0
15	0.1940	0.2574	3.5	100	2.3—2.6	0.50	0.1939	— 0.0001

[1]) A. Classen erklärt in seinen »Ausgewählten Methoden der analytischen Chemie« S. 79 meine Chem. Ztg. **24**. 57 [1900] gemachte Angabe, diese Arbeitsweise sei auch bei der Abscheidung von Kupfer aus salpetersaurer Lösung möglich, für unrichtig. Dem gegenüber kann ich nur erklären, dass ich diese Operation unzählige Male ausgeführt habe, ohne dass sich weder in der entkupferten Lösung, noch im Waschwasser die geringste Spur Kupfer nachweisen liess. Allerdings habe ich bei jener Angabe den

Durch die Möglichkeit, dass in Folge ungenügenden Zusatzes von Cyankalium oder Anwendung zu starker Ströme sich am Schlusse etwas Kupfer ausscheiden könne, wird eine Unsicherheit in die Methode nicht hineingetragen, da die geringste Menge Kupfer den weissen Silberniederschlag rosenroth färbt. Man braucht dann den Strom nur auf einige Minuten zu unterbrechen, wobei das Kupfer, das in Cyankalium viel leichter löslich ist als das Silber, in Lösung geht. Sobald das Silber wieder rein weiss geworden ist, schliesst man den Strom und elektrolysirt eventuell nach Zusatz von etwas Cyankalium, noch kurze Zeit, um mit in Lösung gegangene Spuren von Silber wieder auszufällen.

Aus der entsilberten Lösung lässt sich zwar das Kupfer durch stärkere Ströme langsam ausfällen; zweckmässiger jedoch ist es, das Cyankalium durch Eindampfen mit Schwefelsäure und etwas Salpetersäure zu zerstören und das Kupfer entweder elektrolytisch oder durch Schwefelwasserstoff zu fällen.

Freiberg i. S., Chemisch. Labor. der k. Bergakademie.

---

244. C. Paal und Herm. Stern: Zur Kenntniss der beiden Bromdiphenacyle.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 24. Mai 1901.)

Vor einigen Jahren beschrieb V. Fritz[1]) die Darstellung des bei 161° schmelzenden Bromdiphenacyls aus Phenacylbromid und Natriumäthylat oder alkoholischer Natronlauge. Demeler und der Eine von uns[2]) wiesen damals nach, dass bei diesem Processe primär ein bei 129° schmelzendes Isomeres des Bromdiphenacyls entstehe, das erst in der Wärme theilweise in die höher schmelzende Verbindung umgelagert wird. Ferner konnten wir zeigen, dass sich ein Gemisch der beiden Isomeren auch bei der Einwirkung von Phenacylbromid auf Natracetessigester bildet.

---

beschränkenden Zusatz gemacht »vorausgesetzt, dass der Elektrolyt nicht mehr Säure enthält als nothwendig ist«. Der Gehalt an Salpetersäure kann aber, sofern es sich nicht um eine Trennung von anderen Metallen handelt, wesentlich geringer sein als 3 pCt., wie Classen (l. c.) angiebt. Aber selbst durch eine 8 pCt. Salpetersäure enthaltende Lösung werden von einem Kupferniederschlage nach Neumann (l. c.) in 15 Secunden nur 0.0004 g gelöst Das Hinüberheben der Elektroden aus einem Becherglase in das Andere erfordert aber nur eine Secunde.

[1]) Diese Berichte 28, 3028 [1895]; 29, 1750 [1896].

[2]) Diese Berichte 29, 2092 [1896].

Da das niedriger schmelzende Bromderivat durch längeres Erhitzen in alkoholischer Lösung in die hochschmelzende Verbindung übergeht und beide bei der Reduction mit Zinkstaub (loc. cit.) Diphenacyl, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$, vom Schmp. 145° liefern, müssen beide Substanzen in sehr naher chemischer Beziehung zu einander stehen [1]).

Wir haben nun die beiden Bromdiphenacyle einer näheren Untersuchung unterzogen, um so, wenn möglich, einen Einblick in den die Isomerie bedingenden chemischen Bau der beiden Verbindungen zu gewinnen. Leider stellte sich heraus, dass diejenigen Reagentien, die beim Diphenacyl und den übrigen halogenfreien γ-Diketonen glatte Umsetzungen bewirken, so z. B. Hydroxylamin und Phenylhydrazin, Ammoniak und primäre Amine, wasserentziehende Mittel u. s. w. sich bei den Bromdiphenacylen wirkungslos erwiesen oder unter Elimination des Broms zu nicht krystallisirbaren, harzigen Producten führten. Bekanntlich sind die γ-Diketone befähigt, in Furfuran-, Thiophen- und Pyrrol-Derivate überzugehen. Auch diese Reactionen treten bei den Bromdiphenacylen nicht ein. Die Darstellung von Oximen und Hydrazonen gelang ebenfalls nicht. Gelegentlich unserer Versuche, die beiden Isomeren durch Wasserabspaltung in α,α'-Diphenyl-β-bromfuran überzuführen, liessen wir, da die gebräuchlichen Mittel nicht zum Ziele führten, auch organische Säurechloride auf die beiden Bromderivate einwirken, wobei wir zu Verbindungen gelangten, die sich als Additionsproducte je eines Moleküls der Bromdiphenacyle mit 1 Molekül des betreffenden Säurechlorids herausstellten, und zwar resultirten von beiden Isomeren je eine Reihe dieser Umlagerungsproducte. Unseres Wissens sind Additionsproducte von Säurechloriden mit Diketonen bis jetzt nicht beobachtet worden.

Vom Aceton und Benzaldehyd ist dagegen bekannt, dass sie Benzoylbromid addiren. So entsteht aus Benzaldehyd und dem Säurebromid nach Claisen [2]) das Benzylidenbrombenzoat, $C_6H_5.C\begin{matrix}H\\O.CO.C_6H_5\\Br\end{matrix}$, das beim Erhitzen in die Componenten zerfällt und diese Zersetzung zum Theil schon beim Liegen an der Luft erfährt, im Gegensatz zu den nachfolgend zu beschreibenden Umlagerungsproducten, die sich viel beständiger erweisen.

α- und β-Bromdiphenacyl.

Zur einfacheren Unterscheidung der beiden Bromdiphenacyle wollen wir die bei der Einwirkung von Alkali auf Phenacylbromid

[1]) Ueber die analogen, aus Phenacylchlorid entstehenden Isomeren siehe: Diese Berichte 32, 530 [1899].

[2]) Diese Berichte 14, 2475 [1881].

in der Kälte entstehende, bei 129° schmelzende Verbindung als α-, die in der Wärme durch Umlagerung aus dem niedrig schmelzenden Isomeren gebildete Substanz vom Schmp. 161° als β-Bromdiphenacyl bezeichnen. Wie schon angeführt (l. c.), entsteht entgegen den Angaben von V. Fritz (l. c.) durch Einwirkung von alkoholischem Alkali auf ω-Bromacetophenon in der Kälte ausschliesslich das α-Derivat, in der Wärme ein Gemisch der beiden Isomeren. Wir haben nun beobachtet, dass bei längerem Kochen des Reactionsgemisches über freier Flamme fast reines β-Bromdiphenacyl erhalten wird, aber auf Kosten der Ausbeute, da bei länger dauernder Einwirkung in der Wärme die Bromdiphenacyle zum Theil zersetzt werden. Während sich das α-Derivat durch Erhitzen in alkoholischer Lösung zum Theil in die β-Verbindung umlagern lässt, ist eine Rückverwandlung in das Isomere vom Schmp. 129° bis jetzt nicht gelungen.

α-Acetylchlorbromdiphenacyl.

Die Bildung des Additionsproductes erfolgt durch längeres Kochen einer Lösung von α-Bromdiphenacyl in überschüssigem Acetylchlorid. Noch rascher kommt man zum Ziel, wenn man die Componenten (Acetylchlorid in geringem Ueberschuss) im Einschlussrohr ungefähr eine Viertelstunde im siedenden Wasserbade erhitzt. Der flüssige Röhreninhalt wurde im evacuirten Exsiccator über Aetzkali vom überschüssigen Säurechlorid befreit und der krystallinisch erstarrte Rückstand durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Man erhält so schöne, weisse, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 122°, die sich in Essigester, Chloroform und Benzol leicht lösen. Die Krystalle sind luftbeständig und geruchlos. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0.2467 g Sbst.: 0.4908 g CO_2, 0.0943 g H_2O. — 0.1915 g Sbst.: 0.1621 g AgCl + AgBr.

$C_{18}H_{16}O_3ClBr$. Ber. C 54.62, H 4.04, Cl + Br 29.20.
Gef. » 54.26, » 4.22, » 29.48.

β-Acetylchlorbromdiphenacyl

wurde wie die vorstehende Verbindung dargestellt. Es krystallisirt bei langsamer Ausscheidung aus verdünntem Alkohol in wasserklaren, wohlausgebildeten, derben, kurzen Prismen vom Schmp. 91°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0.1482 g Sbst.: 0.295 g CO_2, 0.055 g H_2O. — 0.1774 g Sbst.: 0.1493 g AgCl + AgBr. — 0.186 g Sbst.: 0.1535 g AgCl + AgBr.

$C_{18}H_{16}O_3ClBr$. Ber. C 54.62, H 4.04, Cl + Br 29.20.
Gef. » 54.29, » 4.12, » 29.33, 28.75.

α-Valerylchlorbromdiphenacyl

erhielten wir durch einstündiges Erhitzen von Valerylchlorid und α-Bromdiphenacyl im geschlossenen Rohr auf 100°. Das Additions-

product wurde durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt und so in Gestalt feiner, weisser, bei 146° schmelzender Nadeln erhalten. Die Ausbeute liess zu wünschen übrig, da ein Theil des Reactionsproductes nicht krystallisirte, sondern sich als farbloser Syrup aus der alkoholischen Mutterlauge abschied.

0.105 g Sbst.: 0.078 g AgCl + AgBr.

$C_{21}H_{22}O_3ClBr$. Ber. Cl + Br 26.40. Gef. Cl + Br 25.88.

β-Valerylchlorbromdiphenacyl.

Auch β-Bromdiphenacyl liefert mit Valerylchlorid ein Additionsproduct, das aber nur schwierig krystallisirt. Die Hauptmenge der Substanz schied sich aus den verschiedenen Lösungsmitteln als farblose, gummiartige Masse ab, in der kleine, weisse, bei 101° schmelzende Krystalle eingebettet waren, deren Menge zur Analyse nicht ausreichte.

α-Benzoylchlorbromdiphenacyl

wurde durch zweistündiges Erhitzen der Componenten im Einschlussrohr auf 110—120° dargestellt und entsteht auch beim Kochen einer Lösung von α-Bromdiphenacyl in Benzoylchlorid. Das in der Kälte syrupöse Reactionsproduct wurde durch Verreiben mit wenig Alkohol als Krystallbrei erhalten, den man durch Aufstreichen auf porösen Thon vom Lösungsmittel und überschüssigen Benzoylchlorid trennte. Aus Alkohol krystallisirt die Substanz in dünnen, weissen, seideglänzenden, bei 152° schmelzenden Nadeln.

0.148 g Sbst.: 0.325 g CO_2, 0.0565 g H_2O. — 0.149 g Sbst.: 0.108 g AgCl + AgBr.

$C_{23}H_{18}O_3ClBr$. Ber. C 60.32, H 3.93, Cl + Br 25.23.
Gef. » 59.89, » 4.24, » 25.25.

β-Benzoylchlorbromdiphenacyl

wurde wie die vorstehend beschriebene Substanz dargestellt und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 134—135° schmelzenden Nadeln.

0.156 g Sbst.: 0.111 g AgCl + AgBr.

$C_{23}H_{18}O_3ClBr$. Ber. Cl + Br 25.23. Gef. Cl + Br 24.79.

Die Additionsproducte zeigen die Eigenschaft, dass die aus dem niedrig schmelzenden α-Bromdiphenacyl dargestellten Verbindungen durchwegs einen höheren Schmelzpunkt besitzen als die correspondirenden Derivate aus der hochschmelzenden β-Verbindung.

Aus den alkoholischen Lösungen der Säurechloridbromdiphenacyle erhält man durch vorsichtige Behandlung mit Sodalösung in der Kälte die ursprünglichen Bromdiphenacyle zurück, während in der

Wärme aus den α-Derivaten ein Gemisch von α- und β-Bromdiphenacyl resultirt. Wendet man an Stelle von Soda Aetzalkali an, so tritt eine tiefergreifende Zersetzung unter Gelbfärbung und Bildung harziger Producte ein.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

245. Julius Stieglitz und E. E. Slosson: Die Constitution der Acylhalogenalkylamide.

[Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 24. Mai 1901.)

Norton und Tscherniak[1]) haben vor längerer Zeit gezeigt, dass Acetyläthylamin bei der Einwirkung von Chlor in der Kälte eine unbeständige Verbindung, Acetylchloräthylamin, $CH_3.CO.N(C_2H_5)Cl$, liefert. Später hat Bender[2]) gefunden, dass auch Acetanilid ein analoges Derivat, Acetylchloraminobenzol, $CH_3.CO.NCl.C_6H_5$, bildet unter der Einwirkung von wässriger unterchloriger Säure. Wir haben die allgemeine Anwendbarkeit dieser Reaction zur Darstellung nicht nur der Chlor-, sondern auch der entsprechenden Brom-Derivate[3]) mittels unterbromiger Säure nachgewiesen, und Chattaway[4]) und seine Schüler haben in neuerer Zeit eine grosse Anzahl dieser Verbindungen dargestellt und untersucht[5]).

Allen diesen Verbindungen von der allgemeinen Formel, R.CO.NR'.X (R' = Alkyl oder Alphyl; X = Chlor oder Brom) ist von den meisten Chemikern die Constitution R.CO(NX.R') beigelegt, d. h. sie werden als Halogenstickstoffderivate aufgefasst. Obwohl recht wichtige theoretische Beziehungen an dieser Auffassung angeknüpft worden sind[6]), ist doch ein strenger Beweis dieser Constitution niemals erbracht worden, und von Comstock[7]) ist mit Gewissenhaftigkeit die Möglichkeit in Betracht gezogen worden, dass die Verbindungen wohl auch die Constitution von Imidoderivaten R.C(:NR)(OX) besitzen

[1]) Bull. 30, 106 [1878]. [2]) Diese Berichte 19, 2272 [1886].

[3]) Diese Berichte 28, 3265 [1896], vergl. auch Proceed. of the Chem. Soc. 1900, 1. Ein ausführlicher Bericht über Hrn. Slosson's Arbeit, welche ihn mehrere Jahre beschäftigt hat, wird in Amerika erscheinen.

[4]) Journ. of the Chem. Soc. 75, 1046 [1899] u. s. w.

[5]) Vergl. auch Armstrong, Journ. of the Chem. Soc. 77, 1047 [1900].

[6]) Vergl. z. B. Norton und Tscherniak, loc. cit., S. 106: Armstrong loc. cit., S. 1051, Chattawey loc. cit.

[7]) Americ. Chem. Journ. 12, 500 [1890].

können, entsprechend der Constitution der Metallsalze der Säureamide[1]), R.C(NH)(OMe), und der aus den Silbersalzen hervorgehenden Imidoäther[1]) R.C(NH)(OR). Die Richtigkeit der einen oder der andern Auffassung ist von allgemeinem Interesse, z. B. wegen der interessanten Umlagerung der Acylhalogenaminobenzole in Acylaminohalogenbenzole[2]), R.CO.NH(C_6H_4X); die Frage ist aber für uns von besonderer Bedeutung geworden im Verlauf des Studiums der Beckmann'schen Umlagerung[3]). Denn diese Acylhalogenalkylamide[4]) und Acylhalogenaminobenzole — so reactionsfähig sie in anderer Richtung sind — sind nicht fähig, die Beckmann'sche Umlagerung zu erfahren[5]), welche bei den entsprechenden Acylhalogenamiden[6]), R.CO.NH.X (X = Chlor oder Brom), so leicht eintritt[7]). Dieser grundsätzliche Unterschied in dem Verhalten scheinbar so nahe verwandter Körper wie R.CO.NH.X und R.CO.NR'.X ist so auffallend, dass man Schlüsse über die Natur der Beckmann'schen Umlagerung zu ziehen im Stande sein muss[8]), sobald einmal streng nachgewiesen worden ist, dass die Acylhalogenalkylamine wirklich die allgemein angenommene Constitution besitzen[9]).

Unsere ersten Versuche, die Frage nach der Constitution dieser Verbindungen experimentell zu entscheiden, zeigten alsbald, dass das Verhalten der Letzteren zum mindesten Unsicherheit über die Auffassung derselben als Halogenstickstoffderivate aufkommen lassen musste. Wir haben erstens gefunden, dass die Acylhalogenaminobenzole mit Cyankalium keine Cyanderivate bilden, etwa nach

$$CH_3.CO.N(Hal).C_6H_5 + KCN \rightarrow CH_3.CO.N(CN).C_6H_5 + KHal,$$

sondern stets zu Acylaniliden reducirt werden; unzweifelhafte Chlorstickstoffderivate, wie die Chlordialkylamine, R_2NCl, geben, dagegen, unter genau denselben Bedingungen Cyanmide[10]) mit Leichtigkeit nach:

$$R_2NCl + KCN \dashrightarrow R_2N.CN + KCl.$$

[1]) Tafel und Enoch, diese Berichte 23, 105 [1890]; Constock und Kleeberg, Amer. Chem. Journal 12, 493 [1890]; Constock und Wheeler ibid. 13, 514 und 520 [1891].

[2]) Bender, loc. cit.; Comstock, loc. cit.; Slosson, loc. cit.; Armstrong, loc. cit.; Chattaway, loc. cit.

[3]) Stieglitz, diese Berichte 28, 3269 [1896] (Anmerkung) und Amer. Chem. Journ. 18, 751 [1896].

[4]) Mehrere dieser Verbindungen sind von Hrn. Slosson dargestellt und untersucht worden. Darüber wird später ausführlich berichtet werden.

[5]) Slosson, loc. cit.; Stieglitz, loc. cit.

[6]) A. W. Hofmann, diese Berichte 14, 2725 [1881]; 15, 408 [1882] u.s.w.

[7]) Lengfeld und Stieglitz, Amer. chem. Journ. 15, 215, 504 [1893].

[8]) Stieglitz, Amer. chem. Journ. 18, 751 [1896].

[9]) Wir theilten die allgemeine Ansicht von vornherein aus Gründen, auf die hier nicht eingegangen werden braucht; siehe auch diese Berichte 28, 3290 [1896].

[10]) Berg, diese Berichte 26, 188 [1893] Ref.

Um uns mit den Bedingungen für den Erfolg dieser Reaction genau vertraut zu machen, haben wir die Berg'sche Methode am Chlorpiperidin erprobt und Cyanpiperidin ohne Schwierigkeit erhalten.

Zweitens zeigte sich bei vielen Versuchen, dass die Acylhalogen-Alkyl (oder -Alphyl)-Amine bei der Behandlung mit Zinkalkylen ebenfalls einfach reducirt und nicht alkylirt werden, etwa nach:

$$2R.CO.N(Hal).C_6H_5 + Zn(C_2H_5)_2 \longrightarrow 2R.CO.N(C_2H_5).C_6H_5 + Zn\,Hal_2.$$

Ein unzweifelhaftes Chlorstickstoffderivat, Dichloräthylamin, $C_2H_5.NCl_2$, liefert dagegen bekanntlich mit Zinkäthyl Triäthylamin[1]).

Ein dritter Versuchsweg, den der Eine von uns (St.) mit Hrn. Dr. Ransom eingeschlagen hat, um diese Frage experimentell zu erforschen, ging von dem Gedanken aus, dass die Acylhalogenamide, R.CO.NH.Hal, welche bekanntlich saurer Natur sind und Metallsalze bilden, bei der Alkylierung möglicherweise die Acylchloralkylamide liefern würden: bei der Behandlung von Benzoylchloramid mit Diazomethan ergab sich das interessante Resultat[2]), dass die Methylierung am Sauerstoffatom stattfindet und zu dem von dem Einen von uns auf anderem Wege erhaltenen Chlorimidobenzoësäuremethylester[3]) führt:

$$C_6H_5.CO.NHCl + CH_2N_2 \longrightarrow C_6H_5.C(NCl).OCH_3 + N_2.$$

Der letzte Weg, den wir zur Entscheidung der Constitution der Acylhalogenalkylamide einschlugen, hat uns schliesslich im letzten Sommer zu folgender eindeutiger Lösung dieser Frage geführt. Behandelt man Acetylamylamin mit unterchloriger Säure, so bildet sich Acetylchloramylamin entsprechend:

$$CH_3.CO.NH.C_5H_{11} + HOCl \longrightarrow CH_3.CO.NCl.C_5H_{11} + H_2O.$$ [4])

Genau dieselbe Verbindung[5]) haben wir erhalten, als wir Chloramylamin[6]) mit Essigsäureanhydrid in Eisessiglösung acetylirten, nach: $C_5H_{11}.NHCl + (CH_3CO)_2O \longrightarrow CH_3.CO.NCl.C_5H_{11} + C_2H_4O_2$.

---

[1]) Tscherniak, diese Berichte 9, 148 [1876].

[2]) J. Stieglitz und J. H. Ransom werden nächstens über diese Reaction ausführlich berichten.

[3]) Stieglitz, Amer. Chem. Journ. 18, 757 [1896.]

[4]) Acetylchloramylamin, $CH_3.CO.NCl.C_5H_{11}$, bildet ein scharfriechendes Oel, das ziemlich beständig ist gegen kaltes und warmes Wasser oder Eisessig. Kochendes Wasser zersetzt es explosionsartig. Es lässt sich bei 18 mm Druck nicht unzersetzt destilliren.

$C_7H_{14}ONCl$. Ber. act. Cl 21.7. Gef. act. Cl 20.5, 20.9.

[5]) Gef. act. Cl 19.7, 20.8.

[6]) Berg, Bull., (3) 3. 687 [1890].

Dieser Versuch beweist, dass die Acylhalogenalkylamide und anilide in der That Halogenstickstoffverbindungen, d. h. Derivate von Hofmann's Säure-Chloramiden und -Bromamiden, R.CO(NHBr), sind, und dass wir die von Comstock in Erwägung gezogene Constitution jetzt ohne Bedenken als ausgeschlossen betrachten können.

Chicago, den 2. Mai 1901.

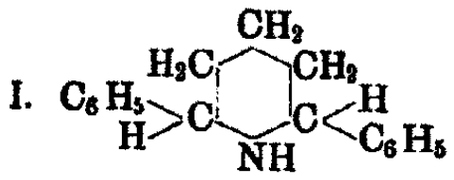
---

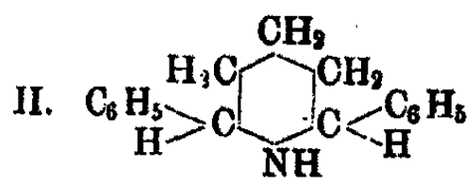
246. M. Scholtz: Ueber stereoisomere $\alpha\alpha'$-Diphenylpiperidine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 22. Mai 1901.)

In einer kürzlich erschienenen Mittheilung zeigte ich gemeinschaftlich mit Helmuth Müller, dass das durch Reduction des α-Methyl-α'-phenylpyridins gewonnene α-Methyl-α'-phenylpiperidin aus zwei Stereoisomeren besteht, deren jedes sich wiederum in zwei optisch-active Componenten spalten lässt[1]). Ich habe nun das α,α'-Diphenylpiperidin nach der gleichen Richtung hin untersucht. Wie aus der Formel dieser Verbindung ersichtlich ist, liegen hier die sterischen Verhältnisse insofern anders, als wohl ebenfalls zwei inactive Formen, *cis*- und *trans*-Form, vorauszusehen sind, von denen aber in Anbetracht der Gleichheit der beiden Substituenten und der symmetrischen Stellung





derselben innerhalb des Moleküls nur eine, die *trans*-Form (I), in active Componenten spaltbar sein wird, während die *cis*-Form (II) dem nicht spaltbaren Typus der Mesoweinsäure entspricht. Die sterischen Verhältnisse sind hier dieselben, wie bei dem von Marcuse und Wolffenstein[2]) untersuchten α,α'-Dimethylpiperidin, von welchem die Theorie ebenfalls eine spaltbare und eine nicht spaltbare Form voraussehen lässt.

Das α,α'-Diphenylpyridin, durch dessen Reduction das Diphenylpiperidin erhalten wurde, gewann ich nach dem früher von mir angegebenen Verfahren[3]) durch trockne Destillation des Oxims des Cinnamylidenacetophenons,

$$C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}CH.\overset{\cdot\cdot}{C}.C_6H_5$$
$$HO.\overset{\cdot\cdot}{N}$$

---

[1]) Diese Berichte 33, 2842 [1900]. [2]) Diese Berichte 32, 2525 [1899].
[3]) Diese Berichte 28, 1730 [1895].

Dasselbe Diphenylpyridin war schon vorher von Paal und Strasser[1]), sowie von Doebner und Kuntze[2]) auf anderen Wegen gewonnen worden, und auch die reducirte Base hatten Paal und Strasser schon dargestellt. Paal zeigte später, dass dieselbe nicht, wie sie von ihm und auch von mir zuerst erhalten worden war, bei gewöhnlicher Temperatur ein Oel darstellt, sondern bei 69° schmelzende Krystalle bildet und ein Chlorhydrat vom Schmp. 315—316° liefert[3]). Ich habe nunmehr grössere Mengen von α,α'-Diphenylpyridin reducirt, wobei es sich herausstellte, dass sich neben der festen Base noch ein flüssiges Stereoisomeres bildet, und dass die beiden Verbindungen durch die verschiedene Löslichkeit ihrer salzsauren Salze in Wasser leicht von einander getrennt werden können. Die Ursache, weshalb bei der Reduction des α,α'-Dipbenylpyridins zunächst eine flüssige Base erhalten wird, liegt hiernach klar. Erst nach der Verwandlung des Reductionsproductes in das Chlorhydrat und dem Umkrystallisiren desselben, wobei das leichter lösliche Chlorhydrat der flüssigen Base entfernt wird, erhält man das salzsaure Salz der krystallisirenden Modification in genügender Reinheit, sodass sich nunmehr beim Zersetzen desselben durch Kali die Base sofort als krystallinische Masse abscheidet.

Das Verfahren zur Isolirung der beiden Basen ist das Folgende. Nach beendeter Reduction des α,α'-Diphenylpyridins mit Natrium und Alkohol wird die alkoholische Lösung mit concentrirter Salzsäure angesäuert, von dem ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Man erhält einen Krystallkuchen, welcher aus den Chlorhydraten zweier verschiedener Basen besteht. Löst man die gesammte Krystallmasse in heissem Wasser, so scheidet sich beim Erkalten ein salzsaures Salz vom Schmp. 298° ab, während nach dem Einengen der Mutterlauge aus derselben ein Salz vom Schmp. 218° gewonnen wird. Das zuerst genannte Salz ist indessen noch nicht rein. Durch fortgesetztes Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt bis auf 316°. Dieses Salz giebt bei der Zerlegung mit Kali die sofort erstarrende Base. Ich habe dieselbe jetzt in grösseren Mengen dargestellt und fand den Schmelzpunkt der ganz reinen Verbindung bei 71°. Das leichter lösliche Chlorhydrat behält bei wiederholtem Umkrystallisiren den Schmp. 218°. Dasselbe besitzt ebenfalls die Zusammensetzung eines salzsauren Diphenylpiperidins.

0.1576 g Sbst.: 0.4308 g CO_2, 0.1090 g H_2O.

$C_{17}H_{19}N.HCl$. Ber. C 74.6, H 7.3.
Gef. » 74.6, » 7.6.

Durch Zerlegung mit Kali erhält man aus diesem Chlorhydrat eine flüssige Base, welche auch in Eiskühlung nicht erstarrt. Die

[1]) Diese Berichte 20, 2764 [1887].
[2]) Ann. d. Chem. 249, 129 [1888]. [3]) Diese Berichte 29, 798 [1896].

Verbindung besitzt dieselbe Zusammensetzung wie die bei 71° schmelzende Base.

0.1728 g Sbst.: 0.5470 g CO_2, 0.1230 g H_2O. — 0.2462 g Sbst.: 13.0 ccm N (15°, 750 mm).

$C_{17}H_{19}N$. Ber. C 86.1, H 8.0, N 5.9.
Gef. » 86.3, » 7.9, » 6.1.

Der Unterschied in der Löslichkeit und im Schmelzpunkt, der bei den Chlorhydraten vorhanden ist, findet sich bei allen bisher untersuchten Salzen wieder.

Ich nenne die krystallisirende Base α,α'-Diphenylpiperidin, die flüssige Base Iso-α,α'-Diphenylpiperidin.

α,α'-Diphenylpiperidin.

In meiner früheren Mittheilung (loc. cit.) über α,α'-Diphenylpiperidin gab ich an, dass dasselbe unter Atmosphärendruck bei 367—368° (corr.) siedet. Hierbei hinterbleibt stets ein kohliger Rückstand. Im Vacuum hingegen lassen sich beide Verbindungen völlig unzersetzt destilliren. Die bei 71° schmelzende Base siedet unter einem Druck von 15 mm constant zwischen 206—207° und erstarrt beim Erkalten sofort wieder zu einer harten Krystallmasse. Die Verbindung ist in Aether sehr leicht löslich, weniger leicht in Alkohol, aus welchem sie beim Umkrystallisiren in gut ausgebildeten Krystallen ausfällt. Hr. Oberlehrer Geipel hatte die Liebenswürdigkeit, dieselben im mineralogischen Institut hiesiger Universität zu messen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage. Derselbe theilt hierüber Folgendes mit:

α,α'-Diphenylpiperidin.

Krystallsystem: asymmetrisch.

Axenverhältniss: $a : b : c = 1.1440 : 1 : 1.0020$.

Auftretende Formen:

$a = (100)$, $a' = (\bar{1}00)$, $b = (010)$, $b' = (0\bar{1}0)$, $c = (001)$, $m = (110)$, $m' = (1\bar{1}0)$, $q = (\bar{1}01)$, $o = (\bar{1}\bar{1}2)$.

Winkeltabelle:

*a : c	(100) : (001)	= 65° 2′
*a : b	(100) : (010)	= 73° 36′
*a : m	(100) : (110)	= 54° 36′
*m : c	(110) : (001)	= 69° 16′
*a′ : q	(1̄00) : (1̄01)	= 61° 34′

Die mit * bezeichneten Winkel sind der Berechnung zu Grunde gelegt.

α = 98° 31′ 20″
β = 116° 17′ 10″
γ = 71° 34′ 50″
b : c = 89° 26′ 40″ berechne
(89° 29′ gemessen)

Die farblosen, ganz durchsichtigen Krystalle sind sämmtlich nach der Verticalen gestreckt, nur an einem Pole ausgebildet und ausserordentlich dünn und spröde. Unter den prismatischen Flächen überwiegt m (110). Von den Polflächen ist c (001) am grössten, q ($\bar{1}01$) am kleinsten entwickelt.

Die optische Untersuchung musste sich auf die Bestimmung der Auslöschungsrichtungen beschränken.

Das salzsaure Salz, welches den zuerst von Paal[1]) angegebenen Schmp. 316° besitzt, ist in Alkohol erheblich leichter löslich als in Wasser. Die im Schütteltherмostaten ausgeführte Löslichkeitsbestimmung ergab, dass 100 g der bei 25° gesättigten wässrigen Lösung 0.85 g des Salzes enthalten.

Das bromwasserstoffsaure Salz krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln vom Schmp. 295°. 100 g der bei 25° gesättigten wässrigen Lösung enthalten 0.90 g des Salzes.

Das jodwasserstoffsaure Salz wird aus heissem Wasser in Prismen erhalten, die bei 248° schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser noch weniger löslich als das Chlorhydrat. Bei 25° enthält die gesätigte Lösung 0.12 pCt.

Das schwefelsaure Salz, aus heissem Wasser in Tafeln krystallisirend, schmilzt bei 255°. Dasselbe wurde durch Ausschütteln der ätherischen Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen, wobei sich das Salz sofort krystallinisch abscheidet. Wie die Analyse zeigt, entsteht hierbei das saure Sulfat.

0.6125 g Sbst.: 0.4302 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{19}N.H_2SO_4$. Ber. SO_4 28.65. Gef. SO_4 28.84.

Die bei 25° gesättigte wässrige Lösung enthält 6.31 pCt. des Salzes.

Für das pikrinsaure Salz habe ich in der ersten Mittheilung den Schmp. 198° angegeben. Dieses Salz war indessen dargestellt worden, ehe es noch gelungen war, die beiden Stereoisomeren zu trennen. Das aus der krystallisirten Base dargestellte Salz, welches sowohl in Wasser wie in Alkohol leicht löslich ist und aus dem Letzteren in Nadeln krystallisirt, zeigt den Schmp. 212°.

0.2286 g Sbst.: 24.4 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{17}H_{19}N.C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 12.00. Gef. N 12.30.

Zur weiteren Charakterisirung des α,α'-Diphenylpiperidins wurde die Benzoylverbindung dargestellt. Die Base wurde hierzu in Wasser suspendirt und das Gemisch bis zum Schmelzen der Base erwärmt, dann Benzoylchlorid und Natronlauge hinzugefügt und anhaltend geschüttelt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Benzoyl-α,α'-diphenylpiperidin,

$$(C_6H_5)_2C_5H_8N.CO.C_6H_5,$$

[1]) loc. cit.

als feste Masse ab. Dasselbe ist in Alkohol und in Aether sehr leicht löslich. Versetzt man die alkoholische Lösung bis zur Trübung mit Wasser, so scheidet sich die Verbindung allmählich in sternförmig zusammenstehenden Prismen ab. Dieselben zeigen den Schmelzpunkt 137°.

0.1516 g Sbst.: 0.4687 g CO_2, 0.0970 g H_2O.

$C_{24}H_{23}NO$. Ber. C 84.40, H 6.70.
Gef. » 84.30, » 7.00.

Als secundäre Base reagirt das Diphenylpiperidin mit *o*-Xylylenbromid unter Bildung eines Ammoniumbromids[1]):

$$C_6H_4{<}^{CH_2Br}_{CH_2Br} + (C_6H_5)_2C_5H_8{:}NH = C_6H_4{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}N{:}C_5H_8(C_6H_5)_2 \cdot Br + HBr.$$

Zur Darstellung dieses Xylylen-diphenylpiperidoniumbromids wurden 2.6 g *o*-Xylylenbromid (1 Mol.) in Chloroform gelöst, mit einer Chloroformlösung von 2.7 g (2 Mol.) Diphenylpiperidin versetzt und einige Minuten gekocht. Hierauf lässt man das Chloroform verdunsten, wobei eine Krystallmasse zurückbleibt, welche aus einem Gemisch des neuen Ammoniumbromids mit bromwasserstoffsaurem Diphenylpiperidin besteht. Man nimmt den Verdunstungsrückstand in Wasser auf, wobei noch unverändertes Xylylenbromid zurückbleibt, und sättigt die Lösung mit Kali. Hierdurch wird sowohl das Ammoniumbromid, als auch Diphenylpiperidin abgeschieden. Das Letztere wird durch Ausschütteln mit Aether entfernt und das Ammoniumbromid hierauf in Chloroform aufgenommen. Beim Verdunsten desselben hinterbleibt es als weisse Krystallmasse. In Alkohol ist es in der Wärme leicht löslich und wird aus demselben in glänzenden Nadeln erhalten, welche bei 190° schmelzen.

0.2314 g Sbst.: 0.6070 g CO_2, 0.1284 g H_2O.

$C_{25}H_{26}NBr$. Ber. C 71.40, H 6.20.
Gef. » 71.50, » 6.10.

Wie aus den oben angegebenen Configurationsformeln der beiden stereoisomeren Verbindungen hervorgeht, stellt eine derselben einen spaltbaren Racemkörper, die andere eine nicht spaltbare, durch intramolekularen Ausgleich inactive Modification dar. Gelingt es, eine der beiden Formen in optisch active Componenten zu spalten, so ist damit erwiesen, welcher Modification Formel I und welcher Formel II zukommt. Der Versuch der Spaltung des α,α'-Diphenylpiperidins wurde zunächst mit Weinsäure ausgeführt. 7.5 g Base (1 Mol.) wurden in die wässrige Lösung von 12 g Rechtsweinsäure (1 Mol.) eingetragen und unter Erwärmen gelöst. Beim Eindunsten der Lö-

[1]) Vergl. M. Scholtz, Ueber die Anwendung des o-Xylylenbromids zur Charakterisirung von Basen: diese Berichte 31, 1707 [1898].

sung schieden sich an der Gefässwandung Krystallkrusten ab, aber die aus denselben zurückgewonnene Base war inactiv. Nach dem völligen Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb schliesslich eine einheitliche Krystallmasse, welche in Wasser wie in Alkohol sehr leicht löslich war. Aus Letzterem scheidet sie sich auf vorsichtigen Zusatz von Aether in langen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 205° liegt. Dieselben stellen das Bitartrat des α,α'-Diphenylpiperidins dar.

0.1911 g Sbst.: 0.4582 g CO_2, 0.1160 g H_2O.

$C_{21}H_{25}NO_6$. Ber. C 65.10, H 6.50.
Gef. » 65.30, » 6.70.

Ebenso verlief der Versuch, die Spaltung durch die Reychlersche Camphersulfosäure[1]) herbeizuführen, deren Anwendung sich beim Iso-α-methyl-α'-phenylpiperidin erfolgreich erwiesen hatte[2]). 10 g α,α'-Diphenylpiperidin (1 Mol.) wurden in eine wässrige Lösung von 12 g Camphersulfosäure (1 Mol.) eingetragen. Nach kurzem Erwärmen trat völlige Lösung ein, und beim Erkalten fand reichliche Krystallabscheidung statt. Die Krystalle sind in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Sie bilden grosse, glänzende Tafeln vom Schmp. 114°.

Die Elementaranalyse wurde mit chromsaurem Blei ausgeführt.

0.1871 g Sbst.: 0.4721 g CO_2, 0.1275 g H_2O.

$C_{27}H_{35}O_4NS$. Ber. C 69.10, H 7.40.
Gef. » 68.80, » 7.50.

Die aus diesem Salz abgeschiedene Base war ebenfalls inactiv.

Das Resultat dieser Spaltungsversuche scheint zu beweisen, dass die feste Base die nicht spaltbare Modification, die *cis*-Form, darstellt Da indessen, wie weiter unten gezeigt werden soll, auch die Iso-Base weder durch Weinsäure noch durch Camphersulfosäure gespalten werden konnte, ist auch die Möglichkeit vorhanden, dass in dem weinsauren und camphersulfosauren α,α'-Diphenylpiperidin partiell racemische Verbindungen oder auch Gemische von rechtsweinsaurer bezw. camphosulfosaurer Rechts- und Links-Base vorliegen.

Iso-α,α'-Diphenylpiperidin.

Das Iso-α,α'-Diphenylpiperidin siedet unter einem Druck von 15 mm unzersetzt bei 204—205° und stellt dann ein sehr schwach gelbliches, ziemlich dickflüssiges Oel dar. Das spec. Gewicht beträgt $D_4^{20} = 1.0657$.

Das salzsaure Salz, welches aus Wasser in farblosen Nadeln krystallisirt, besitzt den Schmp. 218°. 100 g der bei 25° gesättigten Lösung enthalten 3.02 g des Salzes.

[1]) Bull. Soc. Chim. [3], 19, 120 [1898].
[2]) M. Scholtz und Helmuth Müller, diese Berichte 33, 2846 [1900].

Das bromwasserstoffsaure Salz, aus heissem Wasser in Tafeln erhalten, schmilzt bei 258°. Die bei 25° gesättigte Lösung enthält 1.00 g des Bromhydrats.

Das jodwasserstoffsaure Salz krystallisirt aus Wasser in Tafeln und schmilzt bei 257°. Der Schmelzpunkt liegt mithin um 9° höher als der des jodwasserstoffsauren α,α'-Diphenylpiperidins, während alle anderen Salze der Iso-Base beträchtlich niedriger schmelzen als die entsprechenden Verbindungen des Stereoisomeren. Hingegen ist die Löslichkeit der Iso-Verbindung auch hier die grössere. 100 g bei 25° gesättigter Lösung enthalten 0.72 g des Salzes, gegen 0.12 g jodwasserstoffsauren α,α'-Diphenylpiperidins.

Das in Wasser sehr leicht lösliche saure schwefelsaure Salz, das aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt, schmilzt bei 192°.

0.4130 g Sbst.: 0.2892 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{19}N.H_2SO_4$. Ber. SO_4 28.65. Gef. SO_4 28.89.

Das pikrinsaure Salz stellt ein Oel dar, welches nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Die Benzoylverbindung krystallisirt aus Alkohol, in welchem sie, ebenso wie in Aether, leicht löslich ist, in rhombischen Tafeln und schmilzt bei 115°.

0.1988 g Sbst.: 0.6180 g CO_2, 0.1264 g H_2O.

$C_{24}H_{23}NO$. Ber. C 84.4, H 6.7.

Gef. » 84.7, » 7.0.

Auch das Iso-α,α'-Diphenylpiperidin liefert, mit *o*-Xylylenbromid in derselben Weise behandelt, wie es oben für das α,α'-Diphenylpiperidin beschrieben wurde, ein Xylylendiphenylpiperidoniumbromid. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in Nadeln und schmilzt bei 135°.

0.1934 g Sbst.: 0.5043 g CO_2, 0.1054 g H_2O.

$C_{25}H_{26}NBr$. Ber. C 71.4, H 6.2.

Gef. » 71.1, » 6.0.

Der Versuch, das Iso-α,α'-Diphenylpiperidin in optische Componenten zu spalten, wurde ebenfalls mit Weinsäure und mit Campersulfosäure ausgeführt, doch konnte in keinem Falle eine Krystallisation erzielt werden. Das Bitartrat sowohl, wie das camphersulfosaure Salz hinterbleiben beim Eindunsten der wässrigen Lösung stets als Oel, sodass der Versuch der Spaltung auch hier erfolglos war. Von dem öligen, camphersulfosauren Salz sei noch erwähnt, dass dasselbe die Eigenschaft besitzt, sich in wenig Wasser klar zu lösen, bei weiterer Verdünnung aber ölig auszufallen und erst auf Zusatz von sehr viel Wasser wieder in Lösung zu gehen.

In der nachstehenden Tabelle sind die Daten über die Eigenschaften der beiden stereoisomeren Verbindungen nochmals zusammengefasst:

	Schmelzpunkt	Siedepunkt bei 15 mm Druck	Schmelzpunkte der Salze						
			HCl	HBr	HJ	H_2SO_4	Pikrinsäure	Weinsäure	Campher-sulfosäure
α,α'-Diphenylpiperidin	71°	205—206°	316°	295°	248°	255°	212°	205°	114°
Iso-α,α'-Diphenylpiperidin . . .	flüssig	204—205°	218°	258°	257°	192°	flüssig	flüssig	flüssig

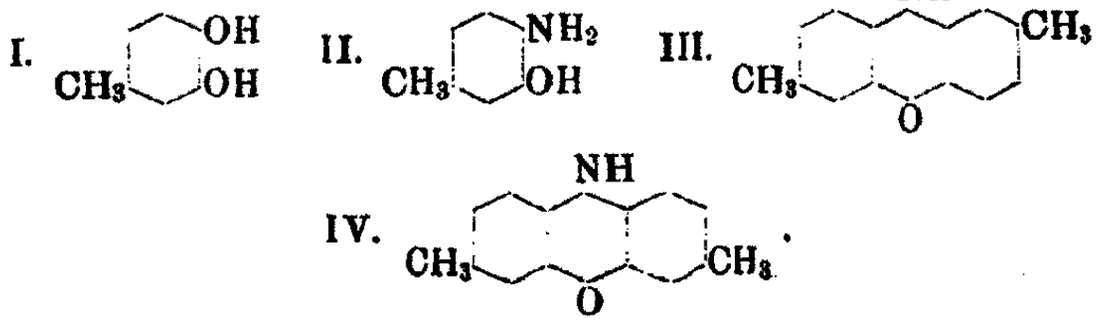
	Schmelzpunkt		100 Theile der bei 25° gesättigten wässrigen Lösung enthalten:			
	der Benzoylverbindung	des Xylylendiphenylpiperidoniumbromids	HCl-Salz	HBr-Salz	HJ-Salz	H_2SO_4-Salz
α,α'-Diphenylpiperidin	137°	190°	0.85	0.90	0.12	6.31
Iso-α,α'-Diphenylpiperidin	115°	135°	3.02	1.00	0.72	s. l. l.

247. F. Kehrmann: Ueber Azoxonium-Verbindungen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 18. Mai 1901.)

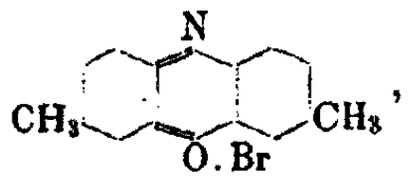
Homobrenzcatechin (Formel I) condensirt sich mit Orthoaminometakresol (Formel II) bei 250—260° unter Wasseraustritt und Bildung zweier isomerer Dimethylphenoxazine von den Schmelzpunkten 179° und 204—205° (Formel III und IV).



Die Reaction verläuft glatter als die von Bernthsen[1]) ausgeführte Synthese des einfachsten Phenoxazins aus Brenzcatechin und Orthoaminophenol.

[1]) Diese Berichte **20**, 943 [1887].

Beide Dimethylphenoxazine, besonders glatt das höher schmelzende, welches jedenfalls der symmetrischen Formel IV entepricht, gehen unter der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid oder Brom, in alkoholischer oder benzolischer Lösung in Salze des Dimethylphenazoxoniums, z. B. das Bromür,



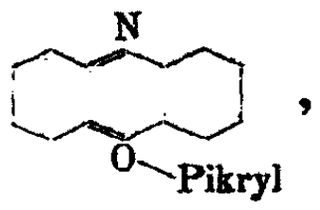
über. Von diesen Salzen lässt sich besonders leicht das symmetrische Pikrat in analysenreinem Zustande erhalten. Zu seiner Darstellung löst man das entsprechende Dimethylphenoxazin in Alkohol, setzt 3—4 Mol.-Gew. Pikrinsäure hinzu und oxydirt unter gutem Umrühren durch tropfenweisen Zusatz einer frisch bereiteten, verdünnten, alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Brom. Die sich sofort violet färbende Lösung entfärbt sich alsbald unter Ausscheidung des Pikrats in Form eines rothvioletten, feinen, krystallinischen Pulvers, welches in kaltem Alkohol fast unlöslich ist. Man saugt ab, wäscht mit kaltem Alkohol und trocknet über Schwefelsäure.

$C_{30}H_{14}N_4O_8$. Ber. C 54.80, H 3.19, N 12.78.
Gef. » 55.13, » 3.50, » 12.94.

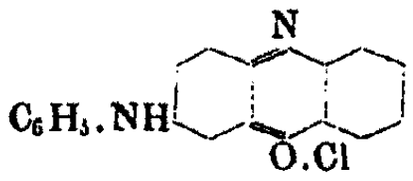
Der Substanz kommt folgende Constitutionsformel zu:

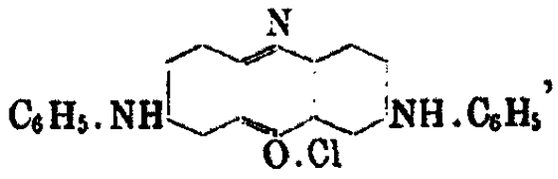
Unterlässt man den Zusatz von Pikrinsäure, so bleibt das entstandene Bromid mit violetter Farbe gelöst und kann nach dem Verdünnen mit Wasser durch Zusatz von festem Bromnatrium theilweise ausgesalzen werden. Besser stellt man es dar durch Behandlung einer Lösung von Dimethylphenoxazin in Benzol mit einer benzolischen Bromlösung, wobei das Salz als violettes, in angesäuertem Wasser mit rothvioletter Farbe lösliches, krystallinisches Pulver ausfällt. Engl. Schwefelsäure löst mit blauvioletter Farbe, welche auf Wasserzusatz nur unmerklich rothstichiger wird. Demnach existirt nur eine Salzreihe der Verbindung. Die angesäuerten wässrigen Lösungen vertragen kurzes Kochen ohne bedeutende Zersetzung.

In ganz analoger Art lässt sich aus dem einfachsten Phenoxazin das äusserst unbeständige Pikrat des Phenazoxoniums,



in Gestalt eines ziegelrothen Krystallpulvers darstellen. In Folge der ausserordentlichen Reactionsfähigkeit der beiden Parawasserstoffatome zum dreiwerthigen Stickstoff reagirt diese Verbindung besonders glatt im status nascendi mit den verschiedensten Aminbasen in derselben Art wie die Azoniumkörper, indem Oxazin-Farbstoffe entstehen. Die Letzteren sind danach als amidirte Azoxoniumkörper anzusehen. Mit Anilin erhält man die beiden Verbindungen I und II

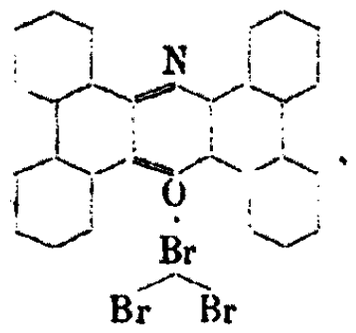
I. 

II. 

von denen die erste ein fuchsinrother, die zweite ein grünblauer, ähnlich dem Capriblau anfärbender Farbstoff ist. Diese und ähnliche Producte sind analysirt und sollen in der ausführlichen Mittheilung eingehend beschrieben werden.

Aus den Beobachtungen geht hervor, dass die nicht durch Aminreste substituirten Azoxoniumkörper beständig werden, sobald die beiden in Parastellung zum Azinstickstoff befindlichen Wasserstoffatome durch festhaftende Radicale, wie Alkyle oder Aminreste, substituirt werden. Die vorstehenden Thatsachen habe ich gemeinsam mit Hrn. Stampa festgestellt.

Das vor einigen Jahren [1]) von Japp und Davidson zuerst erhaltene, kürzlich von Bamberger [2]) von neuem dargestellte und seiner Natur nach richtig erkannte Phenanthroxazin wird durch Brom in Nitrobenzollösung in ein schöne, dunkelblaue, kupferglänzende Krystallblätter bildendes Perbromid des Phenanthrazoxoniums,



übergeführt.

Das zur Analyse über Schwefelsäure getrocknete Salz gab folgende Zahlen:

$C_{26}H_{16}NOBr_3$. Ber. Br 38.58, N 2.25.
Gef. » 37.20, » 2.46.

Hr. Herrmann ist mit dem Studium dieser und ähnlicher Substanzen beschäftigt.

[1]) Chem. Soc. **67**, 47 [1895]. [2]) Diese Berichte **34**, 533 [1901].

Aus Thymoläthyläther haben vor etwa 10 Jahren J. Messinger und ich durch Einwirkung starker Salpetersäure in Eisessiglösung prachtvoll goldglänzende, grosse, blaue, vierseitige Tafeln erhalten und deren Natur vergeblich aufzuklären gesucht. Ob hier, wie es heute wahrscheinlich ist, ein Azoxoniumkörper vorliegt, sollen neue, gemeinsam mit Hrn. Solonina begonnene Versuche ergeben.

Durch Condensation von Phenanthrenchinon mit Orthoaminophenol in Eisessiglösung wurde vor mehreren Jahren[1]) ein farbloser Körper erhalten, welcher sich in englischer Schwefelsäure mit violetter Farbe löst. Da hierbei, wie neue gemeinsam mit Hrn. Mattisson unternommene Versuche ergeben haben, ein Theil des Aminophenols zu Triphendioxazin oxydirt wird, so ist der farblose Körper wohl nichts anderes als Phenanthrophenoxazin, was untersucht werden soll. Er liefert ein gefärbtes Oxydationsproduct.

Genf, 12. Mai 1901. Chemisches Universitätslaboratorium.

---

248. Fr. Fichter und Beda Scheuermann: Condensationsproducte aus Furol und Bernsteinsäure.

(Eingegangen am 21. Mai 1901.)

Das Furol zeigt in seinen Condensationsreactionen grosse Aehnlichkeit mit dem Benzaldehyd: dies giebt sich zu erkennen in der Bildung des Furoins[2]), sowie in den Producten der Condensation des Furols mit Essigsäure[3]), mit Buttersäure[4]), mit Malonsäure[5]). Bei der Condensation des Furols mit Lävulinsäure[6]) beweist die Entstehung der Difurallävulinäure[7]), dass das Furol noch grössere Reactionsfähigkeit besitzt als der Benzaldehyd, und nähere Aufschlüsse über diese Frage durfte man erwarten bei Versuchen, das Furol mit Bernsteinsäure in Reaction zu bringen, da ja auch in diesem Fall doppelte Condensation leicht eintreten kann.

Andrerseits waren beim Zusammentreten von nur einer Molekel Furol mit einer Molekel Bernsteinsäure Körper zu erwarten analog der aus Benzaldehyd und Bernsteinsäure gewonnenen Phenylparacon-

---

[1]) Diese Berichte 28, 344 [1895].
[2]) E. Fischer, Ann. d. Chem. 211, 214 [1882].
[3]) A. v. Baeyer, diese Berichte 10, 357 [1877].
[4]) A. v. Baeyer und P. Tönnies, diese Berichte 10, 1364 [1887].
[5]) W. Marckwald, diese Berichte 11, 1080 [1888].
[6]) A. Ludwig und E. A. Kehrer, diese Berichte 24, 2776 [1891].
[7]) E. A. Kehrer und W. Kleeberg, diese Berichte 24, 349 [1893].

säure, Phenylisocrotonsäure und dem α-Naphtol[1]): waren doch auch durch Condensation von Thiophenaldehyd mit Bernsteinsäure[2]) derartige Producte gewonnen worden.

Unsere Versuche haben uns nun gezeigt, dass die grosse Reactionsfähigkeit des Furols gerade bei der Condensation mit Bernsteinsäure sehr stark zur Geltung kommt. Arbeitet man mit Furol, Bernsteinsäureester und Natriumäthylat, so lässt sich die Reaction nur mit besonderer Vorsicht so leiten, dass ein Product aus einer Molekel Furol mit einer Molekel Bernsteinsäure, die Furitaconsäure, $HOOC.C(:CH.C_4H_3O).CH_2.COOH$, erhalten wird. Gewöhnlich treten zwei Molekeln Furol mit einer Molekel Bernsteinsäure zusammen zur Difuralbernsteinsäure,

$$HOOC.C(:CH.C_4H_3O).C(:CH.C_4H_3O).COOH,$$

die sich der von Stobbe[3]) dargestellten Dibenzalbernsteinsäure an die Seite stellt.

Die Reaction zwischen Furol und bernsteinsaurem Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid nach der Perkin-Fittig'schen Methode[4]) verläuft ebenfalls so, dass zwei Molekeln Furol in eine Molekel Bernsteinsäure eingreifen, aber unter Austritt von einer Molekel Kohlendioxyd und unter Bildung einer Säure, die nach Analogie der Dibenzalpropionsäure von Thiele[5]) als Difuralpropionsäure, $C_4H_3O.CH:CH.C(:CH.C_4H_3O).COOH$, zu bezeichnen ist.

Das Furol verhält sich also bei dieser Condensation nicht wie der Benzaldehyd, sondern eher analog dem Anisaldehyd[6]).

I. Condensation von Furol mit Bernsteinsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat.

Zu 1 Mol-Gew. unter absolutem Aether befindlichem, alkoholfreiem Natriumäthylat giebt man langsam unter Abkühlung ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Furol und 2 Mol.-Gew. Bernsteinsäureester. Man erhält eine gallertartige Masse, die nach mehrtägigem Stehen mit Wasser zersetzt wird; die sich abscheidende ätherische Schicht enthält den überschüssigen Bernsteinsäureester, neben Furfurylalkohol, während die wässrige Lösung beim Ansäuern und Ausäthern neben den Condensationsproducten erhebliche Mengen von Brenzschleim-

---

[1]) R. Fittig und H. W. Jayne, Ann. d. Chem. 216, 97 [1883].
R. Fittig und H. Erdmann, Ann. d. Chem. 227, 242 [1885].
[2]) A. Biedermann, diese Berichte 19, 1615 [1886].
[3]) Diese Berichte 27, 2405 [1894].
[4]) R. Fittig, Ann. d. Chem. 255, 1 [1889].
[5]) Ann. d. Chem. 306, 145 [1889].
[6]) R. Fittig und J. Politis, Ann. d. Chem. 255, 293 [1889].

säure liefert; diese schon von Claisen[1]) bei Anwendung von Natriumäthylat beobachtete, gleichzeitige Bildung von Alkohol und Säure entzieht einen beträchtlichen Antheil des Aldehyds der Condensation. Die Condensationsproducte zeigen zunächst schmierige Beschaffenheit; durch Verseifung mit Barythydrat aber werden die freien krystallisirbaren Säuren erhalten. Aus der Baryumsalzlösung gewinnt man durch Ansäuern eine reichliche Fällung, die im Wesentlichen aus der in kaltem Wasser fast unlöslichen Difuralbernsteinsäure besteht; das Filtrat liefert bei der Aetherextraction die in Wasser etwas leichter lösliche Furitaconsäure. Beide Säureportionen enthalten noch reichliche Beimengungen von Brenzschleimsäure, die durch Auskochen mit Chloroform entfernt wird.

Die schwer lösliche, direct gefällte Säure wird mit kleinen Mengen Wasser ausgekocht, um alles leichter Lösliche (Furitaconsäure) wegzuschaffen und dann in das Baryumsalz verwandelt. Erhält man durch vorsichtiges Eindampfen der Baryumsalzlösung auf dem Wasserbade keine schönen Krystalle, so ist das Salz noch mit etwas furitaconsaurem Baryum vermischt; es wird mit Salzsäure wieder zersetzt und die gewonnene Säure von Neuem mit wenig Wasser ausgekocht. Verwandelt man sie dann wieder in das Baryumsalz, so erhält man bei vorsichtiger Concentration der Lösung eine prachtvolle Krystallisation, bestehend aus den äusserst charakteristischen, derben Prismen des difuralbernsteinsauren Baryums:

$C_{14}H_8O_6Ba + 3H_2O$. Ber. Ba 29.59, aq 11.66.
Gef. » 29.57, 29.68, » 11.55, 11.09.

Die leichter lösliche, mit Aether ausgezogene Säureportion wird in siedendem Wasser gelöst, wobei etwas Difuralbernsteinsäure zurückbleibt; die aus der Lösung krystallisirende Säure ist gewöhnlich noch mit etwas Difuralbernsteinsäure verunreinigt. Man stellt auch hier das Baryumsalz dar, macht aus der erst erhaltenen, meist noch nicht schönen Krystallisation die Säure wieder frei, krystallisirt sie nochmals aus Wasser und verwandelt sie endlich wieder in das Baryumsalz. In der Regel ist dann das Baryumsalz vollkommen rein, sodass es beim vorsichtigen Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade in reich gegliederten Büscheln von hübschen Nädelchen krystallisirt, die in ihren Löslichkeitsverhältnissen, dem difuralbernsteinsauren Baryum ganz ähnlich sind, sich aber in ihrem ebenfalls sehr charakteristischen Aussehen scharf von jenem unterscheiden; sie stellen das furitaconsaure Baryum dar.

$C_9H_6O_5Ba + H_2O$. Ber. Ba 39.26, aq 5.10.
Gef. » 39.40, » 5.17.

[1]) Diese Berichte **23**, 976 [1890].

(Der Wassergehalt wurde in einzelnen Portionen etwas höher, zu $1^1/_2$ aq. gefunden.)

Die beschriebene Trennung der Difuralbernsteinsäure und der Furitaconsäure gründet sich einerseits auf die verschiedene Löslichkeit der freien Säuren in Wasser, andererseits auf die sehr charakteristischen Eigenschaften der Baryumsalze, die nur dann in den schönen Formen erhalten werden, wenn sie vollkommen rein sind. Eine fractionirte Krystallisation des Säuregemisches selbst führt kaum zum Ziel, denn da beide Säuren nur sehr unglatte Zersetzungspunkte aufweisen, verfügt man über kein einfaches Mittel zur Untersuchung der Natur der einzelnen Krystallfractionen.

Bei der eben beschriebenen Condensation wurde Bernsteinsäureester in grossem Ueberschuss angewendet, und dennoch enthielt das Product reichliche Mengen der Difuralbernsteinsäure. Das Verhältniss der beiden Säuren wird noch mehr zu Gunsten der Difuralbernsteinsäure und zu Ungunsten der Furitaconsäure verschoben, wenn man gleiche Molekeln Furol und Bernsteinsäureester oder gar, wenn man zwei Molekeln Furol auf eine Molekel Bernsteinsäureester verwendet.

Furitaconsäure.

Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in langen, glänzenden, etwas gelblichen Nadeln, die sich zwischen 205° und 215° unter starker Braunfärbung und Gasentwickelung zersetzen.

$C_9H_8O_5$. Ber. C 55.10, H 4.08.
Gef. » 55.09, » 4.10.

Leicht löslich in Alkohol und in Eisessig, schwerer in Aether, sehr schwer in Chloroform.

Das Baryumsalz ist schon oben beschrieben; es ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

Das Calciumsalz bildet büschelige Aggregate von Krystallnadeln; es ist in Wasser leicht löslich.

$C_9H_6O_5Ca + 4H_2O$. Ber. Ca 13.07, aq 23.53.
Gef. » 13.27, » 24.04.

Das Silbersalz fällt als sehr schwer löslicher Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop sich in ein Gewirr von hübschen Nadelbüscheln auflöst; es bräunt sich rasch am Licht.

$C_9H_6O_5Ag_2$. Ber. C 26.37, H 1.46, Ag 52.66.
Gef. » 26.21, » 1.58, » 52.46.

Die Constitution der Säure als

$$C_4H_3O.CH{:}C(COOH).CH_2.COOH$$

wurde bewiesen durch ihre Reduction mit Natriumamalgam, wodurch die von S. S. Sandelin[1]) beschriebene Furfurylbernsteinsäure,

$$C_4H_3O.CH_2.CH(COOH).CH_2.COOH,$$

vom Schmp. 141—142° erhalten wurde.

[1]) Diese Berichte 33, 489 [1900].

$C_9H_{10}O_5$. Ber. C 54.54, H 5.05.
Gef. » 53.95, 54.53, » 5.17, 5.24.

Difuralbernsteinsäure.

Diese Säure ist in Wasser viel schwerer löslich als die Furitaconsäure, dennoch lässt sie sich bei Anwendung einer genügenden Menge siedenden Wassers in kleinen kurzen Prismen erhalten, deren Zersetzungspunkt ca. zwischen 217° und 225° gefunden wird.

$C_{14}H_{10}O_6$. Ber. C 61.31, H 3.64.
Gef. » 61.34, » 3.92.

Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether, in Chloroform beinahe, in Benzol ganz unlöslich.

Das Baryumsalz ist oben beschrieben.

Das Calcium-Salz krystallisirt in büscheligen Aggregaten langer Nadeln. In Wasser leicht löslich.

$C_{14}H_8O_6Ca + 2H_2O$. Ber. Ca 11.49, aq 10.35.
Gef. » 11.27, » 9.91.

Das Silbersalz fällt als weisser lichtempfindlicher Niederschlag aus, der aus mikroskopischen, verwachsenen Täfelchen besteht.

$C_{14}H_8O_6Ag_2$. Ber. C 34.43, H 1.64, Ag 13.28.
Gef. » 34.61. » 1.77, » 44.28.

Die Difuralbernsteinsäure enthält zwei Doppelbindungen, beide in α,β-Stellung zu je einer Carboxylgruppe:

$$C_4H_3O.CH{:}C.COOH$$
$$C_4H_3O.CH{:}C.COOH$$

Demgemäss geht sie bei der Behandlung mit Natriumamalgam in eine gesättigte Säure, die Difurfurylbernsteinsäure,

$$C_4H_3O.CH_2.CH.COOH$$
$$C_4H_3O.CH_2.CH.COOH$$

über, die sich aus heissem Wasser in rein weissen, eigenthümlich verzerrten Kryställchen vom Schmp. 173° ausscheidet.

$C_{14}H_{14}O_6$. Ber. C 60.43, H 5.03.
Gef. » 60.28, » 5.15.

Trotzdem in der Difuralbernsteinsäure die zwei Doppelbindungen dieselbe Lage besitzen wie in den Säuren mit sogenannten conjugirten Doppelbindungen, so werden doch nicht nur zwei Wasserstoffatome an den Enden des Systems, sondern gleich vier Wasserstoffatome addirt, offenbar unter dem Einfluss der beiden Carboxylgruppen[1]).

[1]) Vergl. J. Thiele, Ann. d. Chem. 306, 87 (1899) und Erlenmeyer jun., Ann. d. Chem. 316, 43 u. 47 [1901].

II. Condensation von Furol mit bernsteinsaurem Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

1 Mol.-Gew. Furol, 1 Mol.-Gew. bei 140° getrocknetes, staubfeines Natriumsuccinat und 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid werden in kleinen Portionen im Paraffinbad auf 105—110° ca. 24 Stunden lang erhitzt. Das schwarze Product wird mit Wasser in einen grossen Kolben gebracht und im Wasserdampfstrom von überschüssigem Furol und einem Theil der Essigsäure befreit: beim Erkalten scheidet sich eine kleine Menge der neuen Säure direct in bräunlichen Kryställchen ab, die Hauptmasse aber bildet einen harten, schwarzen Harzklumpen, dem die Säure nur durch mehrtägiges Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat und Fällen der Calciumsalzlösung mit Salzsäure entzogen werden kann. Zur Reinigung werden die gesammelten gelben Niederschläge aus Aceton krystallisirt, und so in Form winziger, gelber Blättchen erhalten, die bei 195—197° unter beginnender Zersetzung schmelzen. In Wasser ist die Säure unlöslich; aus Eisessig resultiren grössere Krystalle als aus Aceton, die aber sehr dunkel gefärbt sind, aus Aether-Petroläther wurden gelegentlich lange Nadeln gewonnen. Die Säure ist zu bezeichnen als Difuralpropionsäure

$$\begin{array}{l} C_4H_3O.CH{:}CH.C.COOH \\ \quad\quad\quad\

weissen, kleinen Nädelchen vom Schmp. 66—67° krystallisirenden Säure, die wir als α-Furfuryl-furisocrotonsäure,

$$C_4H_3O.CH{:}CH.\dot{C}H.COOH$$
$$C_4H_3O.CH_2$$

bezeichnen.

$C_{13}H_{12}O_4$. Ber. C 67.24, H 5.17.
Gef. » 66.94, » 5.07.

Bei der Bildung dieser Säure ist nur die in α,β-Stellung zur Carboxylgruppe befindliche Doppelbindung reducirt worden.

Was endlich den Mechanismus der Reaction zwischen Furol und Natriumsuccinat bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid betrifft, so könnte man annehmen, dass zunächst Furparaconsäure entsteht, welche dann unter Kohlendioxydverlust in Furisocrotonsäure übergeht, die nun ihrerseits sich sofort mit weiterem Furol zur Difuralpropionsäure verbindet. Wir haben aber in verschiedenen, unter wechselnden Bedingungen angestellten Versuchen nie etwas von jenen, als Zwischenproduct anzunehmenden Säuren gefunden.

Basel, Mai 1901. Universitätslaboratorium.

249. D. Vorländer: Constitutionsformeln der Säuren.

(Eingegangen am 6. Mai 1901.)

[Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.]

In einer soeben erschienenen Abhandlung über Aldehydsäuren[1]) besprechen Bistrzycki und Herbst die Constitution der Mucobromsäure und bemerken, dass der Verbindung in Folge ihrer Aldehydnatur nicht die II., sondern die I. Formel zuzuschreiben sei:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} Br.C.COOH \\ \| \\ Br.C.CHO \end{matrix} \qquad \text{II.}\quad \begin{matrix} Br.C.CO \\ \| \quad >O \\ Br.C.CH.OH \end{matrix}.$$

Diese Untersuchung veranlasst mich, darauf hinzuweisen, dass man auf einem ganz anderen Wege zu dem gleichen Resultat gelangen kann.

Insofern die sauren Eigenschaften der Mucobromsäure in Betracht kommen, veranschaulicht die obenstehende II. Formel nicht die Eigenschaften der Verbindung als Säure. Die Ersetzbarkeit des Wasserstoffs durch Metall, die Beweglichkeit des Wasserstoffs (bezw. der Metalle) hängt nicht vom Carbonyl oder vom Hydroxyl allein ab, sondern von einer bestimmten Combination beider Gruppen, wie sie

[1]) Diese Berichte 34, 1010 [1901].

im Carboxyl H.O.C:O oder in den Gruppen H.O.C:C und H.O.C:C.C:O[1]) besteht. Die II. Formel enthält nun keine derartige Combination und würde demnach, obgleich sie aus negativen Elementen zusammengesetzt ist, nicht für eine Säure, sondern nur für eine neutral oder kaum sauer reagirende Substanz vom Charakter eines Alkohols annehmbar sein. Derivate der Mucobromsäure lassen sich gleichwohl von der II. Formel ableiten.

Im Allgemeinen enthalten organische wie auch die meisten anorganischen Säuren die Combination

$$\overset{1}{H}.\overset{2}{E}.\overset{3}{E}:\overset{4}{E},$$

oder auch H.E.E:E und H.E:E:E[2]). Ich nummerire die Elemente, beginnend mit Wasserstoff 1 und nenne die ungesättigten Elemente 3 und 4 »reactive Gruppe«, welche ebensowohl chemisch wie physikalisch[3]) reactiv ist. Die Beweglichkeit des Wasserstoffs hängt zunächst ab von dem Nichtmetall 2, mit welchem der Wasserstoff in directer Verbindung steht; sie ist soweit relativ dieselbe wie in den Typen HCl, H_2O, H_2S, H_3N, H_4C. Dann wird die Beweglichkeit von den Nichtmetallen 3 und 4 beeinflusst, besonders von dem ungesättigten Zustand derselben[4]). Um den Wasserstoff in den Combinationen beweglicher als in den Typen zu machen, muss die mehrfache Bindung in der 3-Stellung, d. h. zwischen den Elementen 3 und 4, sich befinden. Weder von 2 noch von 4 aus,

$$\overset{1}{H}.\overset{2}{E}:E \qquad\qquad \overset{1}{H}.\overset{2}{E}.\overset{3}{E}.\overset{4}{E}:E,$$

vermag eine reactive Gruppe auf die Beweglichkeit des Wasserstoffs wesentlich verstärkend einzuwirken[5]). Hiermit ist das Maximum der reactiven Wirkung in Bezug auf Wasserstoff bestimmt[6]).

---

[1]) Oxylactone, Ann. d. Chem. 288, 1 [1895]; 291, 226 [1896]; Oxymethylenverbindungen, diese Berichte 26, 2729 [1893], Ann. d. Chem. 297, 1 [1897]; Hydroresorcine, Ann. d. Chem. 294, 253, [1896]; 308, 184, [1899].

[2]) Cyanoform, diese Berichte 32, 641 [1899].

[3]) z. B. als chromophore Gruppe.

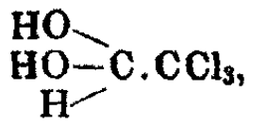
[4]) vergl. Thiele, Ann. d. Chem. 306, 114 [1899]. Ausdrücke, wie »negative Natur« oder »Negativität« der ungesättigten Gruppen, welche seit den Arbeiten Victor Meyer's üblich sind, bedeuten nichts anderes, als »Reactionsfähigkeit« oder »Zersetzlichkeit«; s. die folgende Abhandlung.

[5]) Die dreifach ungesättigte Gruppe kommt in der 2-Stellung H.E:E (in H.C:N, H.C:C.H, H.O:O.H u. A.) stärker zur Geltung als die zweifach ungesättigte Gruppe in H.E:E.

[6]) Die Erweiterung der Betrachtung auf negative Elemente, bei welchen die 2-Stellung von ähnlicher Bedeutung ist, wie die 3-Stellung bei Wasserstoff und Metallen, wird in einer besonderen Abhandlung erscheinen.

Die Anwendung dieser Definition zeige ich an den folgenden Verbindungen, bei welchen Beziehungen zwischen Constitutionsformeln und Eigenschaften sich bisher nicht genauer angeben liessen.

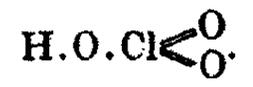
Chloralhydrat enthält keine reactive Gruppe, wie die Formel zeigt:



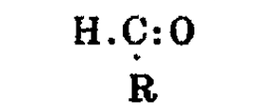
und ist daher keine Säure.

Chlorsäure (ebenso Ueberchlorsäure) hat nicht die Constitution

sondern

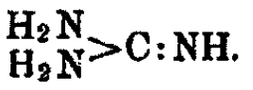


In Aldehyden ist der Wasserstoff,

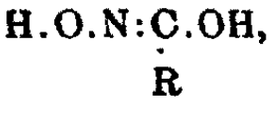


nicht ionisirbar; das reactive C:O nimmt die 2-Stellung ein.

Im Guanidin wird nicht der Imid-, sondern der Amid-Wasserstoff ersetzt, weil nur der Letztere in reactiver 3-Stellung zum .C:N. steht:

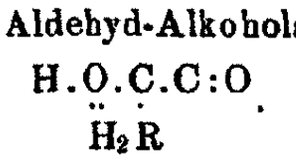


Den Hydroxamsäuren kommt die folgende Constitution zu:

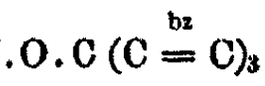


und nicht

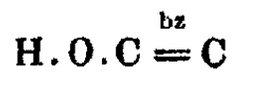
Die letztere Formel mit Carbonyl in 4-Stellung zum Hydroxylwasserstoff giebt ebensowenig das Bild einer wahren Säure, wie die Formel eines Keton- oder Aldehyd-Alkohols:



Triphenylcarbinol mit reactiven Gruppen in 4-Stellung,



ist in Alkalien unlöslich[2]), Phenol mit



ist löslich.

---

[1]) Solche Constitutionsformeln werden noch immer in Lehr- und Hand-Büchern angeführt: vergl. Dammer Anorg. Chem. 1, 512 und 516.

[2]) Liebermann, Ann. d. Chem. 212, 118 [1882].

Die vielfach discutirten Dioxylactonformeln der Bernsteinsäure, Phtalsäure, Maleïnsäure, Pyrocinchonsäure[1]), sind zu verwerfen, da Dioxylactone von der Constitution:

überhaupt keine sauren Eigenschaften haben können, solange der Lactonring geschlossen bleibt.

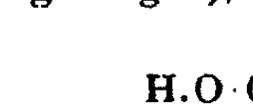
Unterchlorige Säure ist eine sehr schwache Säure. Die Formel H.O.Cl ohne reactive Gruppe gleicht der eines gesättigten tertiären Alkohols. H.Cl:O würde das Bild einer Säure von der Stärke des Chlorwasserstoffs sein und kommt deshalb nicht in Betracht.

Da das Chlor der unterchlorigen Säure im Gegensatz zum Chlor der Salzsäure mehrwerthigen und ungesättigten Charakter hat, so kann dies durch eine Formel mit unausgebildeter reactiver Gruppe,

veranschaulicht werden. Durch diese Formel würden die schwach sauren Eigenschaften, die Oxydirbarkeit zu sauerstoffreicheren Säuren, die grosse Zersetzlichkeit der Verbindung und besonders die Zerlegbarkeit in Cl und OH zum Ausdruck gebracht sein.

Wasserstoffsuperoxyd ist seinem Verhalten nach keine gesättigte Verbindung.

sondern eine ungesättigte[2]), vielleicht:



Beide Formen gelten für sehr schwache Säuren; sie müssten im Verhältniss der Tautomerie zu einander stehen, da sie eine ähnliche Constitution haben, wie tautomere Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs und Sauerstoffs, z. B.

Im Benzoylhydroperoxyd haben Baeyer und Villiger ein schönes Beispiel für den Satz gefunden, »dass die organischen Säuren ihre sauren Eigenschaften nicht der Anhäufung von Sauerstoff, sondern der unmittelbaren Verbindung mit dem Carbonyl ver-

[1]) Roser, Ann. d. Chem. 240, 133 [1887]; Anschütz, Ann. d. Chem. 254, 168 [1889]; 259, 147 [1890]; Vorländer, Ann. d. Chem. 280, 168 [1894]; Anschütz-Richter, Lehrb., 9. Aufl., 1, 507 [1900]. Ueber Lävulinsäure vergl. Bredt, Ann. d. Chem. 236, 225 [1886], und 256, 314 [1890].

[2]) Brühl, diese Berichte 33, 1709 [1900].

danken«[1]). Benzoylhydroperoxyd ist in Uebereinstimmung mit der Formel:

$$C_6H_5.\underset{\ddot{O}}{C}.O:O.H$$

eine schwache Säure. Die Formel:

$$C_6H_5.\underset{\ddot{O}\ \ddot{O}}{C}.O.H$$

enthält wie Benzoësäure die Combination einer stärkeren Säure (3-Stellung von C:O zum Hydroxylwasserstoff) und kann daher nicht zutreffen.

Die Constitution der für die Wasserstoffbeweglichkeit wichtigen Atomcombination H.E.E:E ist für die verschiedenartigen chemischen Verbindungen ermittelt worden, bevor die Gleichwerthigkeit der einzelnen Combinationen erkannt war. Zum ersten Mal hat Claisen in seiner Abhandlung über Oxymethylenverbindungen darauf hingewiesen, dass bei Säuren die Combinationen

$$H.O.C=C$$
$$H.O.C=O$$
$$H.O.N\lessdot^{C}_{O}$$
$$H.O.N\lessdot^{O}_{O}$$

einander gleichwerthig sind[2]). Auch der Einfluss der ungesättigten Gruppen, welche weiter entfernt vom Hydroxylwasserstoff stehen, wird dort erörtert.

In den Oxymethylenverbindungen betheiligen sich die Carbonyle

$$\begin{matrix}O:C\\O:C\end{matrix}\!>\!C:CH.OH$$

an der Wirkung des C:C auf den Hydroxylwasserstoff. Man darf daraus schliessen, dass die Hydroresorcine ihre sauren Eigenschaften dem Carbonyl mitverdanken und dass Glutaconsäureester

---

[1]) Diese Berichte 33, 1569 [1900].

[2]) Ann. d. Chem. 297, 15 [1897]. Claisen beruft sich dort auf Hollemann; jedoch schrieb mir Hollemann am 4. März 1899, als ich die Claisen'sche Betrachtung in einer Abhandlung über Carbonylwirkung (Chem. Centralblatt 1899, I, 729) anführte: »das, was Sie als von mir gesagt citiren, rührt nicht von mir her, sondern von Hrn. Claisen«; vergl. auch Marckwald, diese Berichte 28, 1501 [1895]; Henrich, ebenda 31, 2103 [1898]; Erlenmeyer jun., Journ. für prakt. Chem. [2], 62, 145; Versuche zur Erklärung: Thiele, Ann. d. Chem. 306, 87 und 311, 241 [1900]; Knoevenagel, Ann. d. Chem. 311, 217 [1900]; van't Hoff, Vorlesungen über phys. Chem. 3, 78, 116 ff. [1900].

nicht nur in Folge des Kohlenstoffdoppelbindung und des einen Carbonyls

$$.CH:CH.CH_2.C:O.OR,$$

sondern wegen der zwei Carbonyle sich verhält wie Malonester:

$$RO.O:C.CH:CH.CH_2.C:O.OR$$
$$RO.O:C \quad . \quad . \quad . \quad CH_2.C:O.OR,$$

während Phenyl-*i*-crotonsäure der Phenylessigsäure gleicht:

$$C_6H_5.CH:CH.CH_2.COOH$$
$$C_6H_5 \quad . \quad . \quad . \quad CH_2.COOH.$$

Die Kohlenstoffdoppelbindung vermag die Wirkung des Carbonyls oder des Phenyls zu übertragen; mehrere ungesättigte Gruppen der Form E:E.E:E haben somit den Charakter einer einzigen reactiven Gruppe.

Man wird bei der Aufstellung von Constitutionsformeln für Säuren oder Salze die Beziehung des Wasserstoffs zu den ungesättigten Gruppen mehr als bisher berücksichtigen müssen. Dass diese Beziehung auch bei basischen Substanzen von grösster Bedeutung ist, soll in den folgenden Abhandlungen dargelegt werden.

---

250. D. Vorländer: Ueber die Oxydation stickstoffhaltiger Verbindungen.

(Eingeg. am 6. Mai 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Vor mehreren Jahren hat Willstätter[1]) gefunden, »dass viele basische Substanzen, wie z. B. Tropin und Tropinsäure, obwohl sie gesättigt sind, von Permanganat in alkalischer oder neutraler Lösung momentan oxydirt werden«, während dieselben Verbindungen in saurer Lösung im Sinne der Baeyer'schen Reaction beständig sind. Ferner berichtet Jolles[2]), dass die Oxydation des Glykocolls leicht in alkalischer Lösung, aber nicht in saurer Lösung ausführbar sei. Eine annehmbare Erklärung für diese auffallende Erscheinung wird nicht gegeben.

Ich glaube nun, dass das Verhalten der Basen gegen Permanganat nicht so sehr von dem anderer Kohlenstoffverbindungen abweicht, als man der experimentellen Untersuchung nach annehmen könnte. Soweit stickstoffhaltige Verbindungen basische Eigenschaften zeigen und sich mit Säuren zu Additionsproducten, d. h. Salzen, verbinden, sind sie gerade wegen dieser Eigenschaften nicht gesättigt, sondern vielmehr als Basen ungesättigt und daher in alkalischer Lösung

[1]) Diese Berichte 28, 2280 [1895]; 33, 1167 [1900].
[2]) Jolles, diese Berichte 33, 2834 [1900].

leicht oxydirbar. Verwandelt man die Basen aber in Salze durch Zusatz starker Mineralsäuren, so werden sie gesättigt und beständig gegen Permanganat, indem der ungesättigte dreiwerthige Stickstoff der Ammoniakverbindung in den gesättigten fünfwerthigen des Ammoniums übergeht. Der Grad dieser Sättigung wird bei den einzelnen Basen von der Stärke der Base und der Säure beeinflusst werden. Vereinigt sich der Stickstoff in indifferenten Substanzen überhaupt nicht mit Säuren, so ist er dreiwerthig gesättigt.

Der ungesättigte Zustand des Stickstoffs zeigt sich nach meiner Auffassung in gleicher Weise, wie der ungesättigte Zustand des Kohlenstoffs durch Aufhebung einer Doppelbindung bei Additionsreactionen. Zwischen Bromwasserstoff und einem Ammoniakderivat besteht der nämliche Zustand:

$$R_3\ddot{N} + HBr \longleftrightarrow R_3\overset{H}{\dot{N}}.Br$$

wie zwischen Bromwasserstoff und einer ungesättigten Kohlenstoffverbindung

$$\begin{matrix} R_2C \\ R_2\ddot{C} \end{matrix} + HBr \longleftrightarrow \begin{matrix} R_2C.H \\ R_2\dot{C}.Br \end{matrix},$$

oder der Uebergang von Ammoniak in Ammoniumhydroxyd ist ähnlich dem Uebergang von Chloral in Chloralhydrat[1]):

$$H_3\ddot{N} + H_2O \longleftrightarrow NH_4.OH$$

$$CCl_3.\overset{O}{\ddot{C}}H + H_2O \longleftrightarrow CCl_3.CH(OH_2).$$

Demnach wirkt der Stickstoff bald mehr, bald weniger als reactive Gruppe[2]), je nachdem er in schwachen Basen mehr, oder in starken Basen und Salzen weniger ungesättigt ist[3]).

Die Oxydationsfähigkeit einer chemischen Verbindung hängt weiterhin nicht von dem ungesättigten Zustand der Elemente allein ab, sondern von dem Verhältniss, in welchem Wasserstoff zu den ungesättigten Elementen steht. Das Verhältniss starker Reactivität wurde in der vorhergehenden Abhandlung genauer definirt; es ist dasselbe bei Stickstoff- wie bei Kohlenstoff-Verbindungen, bei Basen

---

[1]) Vergl. auch diese Berichte 33, 3185 [1900].

[2]) Siehe die vorhergehende Abhandlung.

[3]) Dass die Reactionsfähigkeit des Carbonyls und der Kohlenstoffdoppelbindung wenig abhängig ist vom basischen Charakter der Verbindung, zeigen Versuche von Tafel, diese Berichte 31, 1153 [1898]; Brendler u. Tafel, diese Berichte 31, 2683 [1898]; Störmer, diese Berichte 28, 1250 u. 2220 [1895]; Willstätter, diese Berichte 30, 731 [1897]; 33, 359 u. 411 [1900].

wie bei Säuren. Ammoniak[1]), Carbamid, Guanidin, Azobenzol u. a. sind, obgleich ungesättigt, gegen Oxydationsmittel beständig, weil ihnen Wasserstoff in reactiver 3-Stellung zum Stickstoff fehlt:

$$H_3\ddot{N}$$
$$C_6H_5.N{:}N.C_6H_5$$

Wenn die stickstoffhaltigen Substanzen aber die geeignete Combination enthalten, so wird der Wasserstoff beweglich und die Verbindung gegen Oxydationsmittel unbeständig in Alphylaminen, Hydroxylamin, Hydrazin u. a.

$$\overset{1}{H_3}\overset{2}{C}.\overset{3}{\ddot{N}}H_2$$
$$H\ O.\ddot{N}H_2$$
$$\left\{\begin{array}{l} H_2N.\ddot{N}H_2 \\ H_2\ddot{N}.\ddot{N}H_2 \end{array}\right\}$$

Man erkennt, dass sich Wasserstoff bei diesen Verbindungen in 3-Stellung zum ungesättigten Stickstoff befindet. Wird der Wasserstoff im Hydroxylamin durch Alphyle ersetzt, z. B. Aethylhydroxylamin,

$$(\alpha)\ C_2H_5.O.\ddot{N}H_2\ ,$$
$$(\beta)\ \ H.O.\ddot{N}H.C_2H_5$$

so kann man ohne Weiteres aus den Formeln entnehmen, dass α-Aethylhydroxylamin relativ beständig, β-Aethylhydroxylamin dagegen unbeständig gegen Oxydationsmittel sein muss. In der That hat Gürke[2]) festgestellt, dass α-Aethylhydroxylamin selbst gegen kochende alkalische Kupferlösung beständig ist, während die β-Verbindung in normaler Weise Fehling'sche Lösung reducirt[3]).

Die schwachen Basen, Hydroxylamin und Hydrazin, können durch Ueberführung in Salze kaum vor der Oxydation geschützt werden; dagegen gelingt dies bei den stärker basischen, d. h. gesättigteren, Aethylaminen, deren schwefelsaure Salze in der Kälte Permanganat nicht reduciren.

In aromatischen Verbindungen wirkt das reactive Aryl zusammen mit dem ungesättigten Stickstoff auf die Zersetzlichkeit der Substanzen ein. Die leichte Oxydirbarkeit des Anilins wird in der Hauptsache durch das Phenyl hervorgerufen:

$$H_2N.(\overset{bz}{C{=}C})$$

[1]) Tiemann und Preusse, diese Berichte 12, 1920 [1879].
[2]) Ann. d. Chem. 205, 277 [1880].
[3]) Behrend und Leuchs, Ann. d. Chem. 257, 239 [1890].

In ausgezeichneter Weise erkennt man den ungesättigten Zustand des Stickstoffs im Dimethylanilin beim Uebergang in Dimethylanilinoxyd[1]):

$$(H_3C)_2\ddot{N}.C_6H_5 \rightarrow (H_3C)_2\overset{O}{\ddot{N}}.C_6H_5$$

Das sehr reactionsfähige Oxyd enthält vollständig ausgebildete Combinationen der oft genannten Art H.E.E:E d. i. H.C.N:O.

Da Salze der aromatischen Basen in wässriger Lösung grösstentheils in freie Base und freie Säure zerfallen, so kann man die Oxydation der aromatischen Basen durch Zusatz von Mineralsäuren zwar erschweren, aber niemals soweit verhindern, wie bei den stärkeren aliphatischen Basen. Den besten Schutz gewährt concentrirte Schwefelsäure oder rauchende Salzsäure.

Anilinderivate mit $H.C.\ddot{N}$ werden neben oder an dem Stickstoff[1]) angegriffen, wie Ketone neben dem Carbonyl:

Den Methylanilinen entspricht hinsichtlich der Oxydirbarkeit des Methyls das Acetophenon:

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!\ddot{N}.C_6H_5$$

$$H_3C\!-\!\overset{O}{\ddot{C}}.C_6H_5$$

Anilinoessigsäure hat in vieler Hinsicht die Eigenschaften einer β-Ketonsäure,

$$C_6H_5.\ddot{N}H.CH_2.COOH$$

$$C_6H_5\ \overset{O}{\ddot{C}}.CH_2.COOH$$

Beide Säuren sind leicht oxydirbar und geben eine Eisenchloridfärbung; sie erleiden zumal in Gegenwart von Mineralsäuren »Ketonspaltung«

$$C_6H_5\ \ddot{N}H.CH_2.COOH = C_6H_5\ \ddot{N}H.CH_3 + CO_2$$

$$C_6H_5.\overset{O}{\ddot{C}}\!-\!CH_2.COOH = C_6H_5.\overset{O}{\ddot{C}}\!-\!CH_3 + CO_2,$$

und oft beobachtet man, wenn auch in geringem Maasse, eine »Säurespaltung«, bei welcher aus Benzoylessigsäure Benzoësäure und Essigsäure, aus Anilinoessigsäure Anilin und wahrscheinlich Glykolsäure hervorgehen.

[1]) Bamberger und Tschirner, diese Berichte 32, 342 u. 1882 [1899].

[2]) E. und O. Fischer, diese Berichte 11, 1081, 2098 [1878]; Koch, diese Berichte 20, 2459 [1887]. — Vergl. auch Schotten, diese Berichte 17, 2544 [1884]; Wolffenstein, diese Berichte 28, 1459 [1895]; Wernick u. Wolffenstein, diese Berichte 31, 1553 [1898]; Kühn, diese Berichte 33, 2900 [1900].

Anilinodiessigsäure und Phenylglutarsäure sind Substanzen von ganz verschiedener Art:

$C_6H_5.\ddot{N}<\begin{matrix}CH_2.COOH\\CH_2.COOH\end{matrix}$	$C_6H_5.CH<\begin{matrix}CH_2.COOH\\CH_2.COOH\end{matrix}$
addirt 1 Mol. Chlorwasserstoff	verbindet sich nicht mit Chlorwasserstoff
Lösungen werden durch Eisenchlorid braunroth gefärbt;	reagirt nicht mit Eisenchlorid;
reducirt alkalische Permanganatlösung momentan:	in der Kälte beständig gegen Permanganat;
schmilzt unter Kohlensäureabspaltung und Zersetzung.	schmilzt unzersetzt; bei längerem Erhitzen in Anhydrid übergehend.

Anilinodiessigsäure ist eine ungesättigte Verbindung und unterscheidet sich dadurch von der gesättigten Phenylglutarsäure.

Im Phenylhydrazin ist der Wasserstoff des $\ddot{N}H$ in Folge der reactiven Wirkung des NH_2 leichter durch Alkalimetalle ersetzbar[1]) als im Anilin; ebenso in Acylaniliden durch den Einfluss des C:O:

$$H.\ddot{N}.C_6H_5$$
$$\dot{H}$$

$$H_2\ddot{N}.\ddot{N}.C_6H_5$$
$$\dot{H}$$

$$O$$
$$R.\ddot{C}.\ddot{N}.C_6H_5$$
$$\dot{H}$$

Das Verhalten der organischen Basen wie Tropin, Tropinsäure und Glykocoll bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung entspricht nach alledem vollkommen dem Verhalten anderer Kohlenstoffverbindungen. Es beruht darauf, dass diese Basen am Stickstoff ungesättigt sind, und dass sie Wasserstoff in bestimmter Stellung zum Stickstoff enthalten[2]).

Bei der bisher üblichen Auffassung vom »positiven« Einfluss der Amidogruppe und der basischen Ammoniakreste sind die Eigenschaften stickstoffhaltiger Verbindungen unverständlich. Ebensowenig kommt man mit der »negativen Natur« ungesättigter Radicale aus, denn man kann z. B. die Zersetzlichkeit und Reactionsfähigkeit des positiven Phenyldiazoniumrestes in Diazoverbindungen nicht mit den negativen Eigenschaften von N:N oder N:N erklären. Vielmehr bilden

---

[1]) Michaelis, diese Berichte 19, 2448 [1886]; Michaelis u. Schmidt, diese Berichte 20, 43 [1887].

[2]) Vgl. die Constitutionsformeln, diese Berichte 31, 1534 ff. [1898].

ungesättigte Atome oder Atomgruppen das Merkmal, an welchen im Allgemeinen die grössere Reactionsfähigkeit einer Verbindung kenntlich wird; es ist also

Kupferoxydul	relativ	zersetzlicher	als	Kupferoxyd
Quecksilberoxydulsalz . . .	»	»	»	Queck-ilberoxydsalz
Unterchlorige und Chlorsäure	»	»	»	Ueberchlorsäure
Schweflige Säure	»	»	»	Schwefelsäure
Salpetrige Säure	»	»	»	Salpetersäure
Phenyldiazoniumsalz . . .	»	»	»	Phenylhydrazinsalz.
Benzol	»	»	»	Hexahydrobenzol [1]).

In diesen Verhältnissen liegt eine Gesetzmässigkeit, welche für anorganische wie für organische Körper gilt und von dem Charakter der Verbindungen als Säuren oder Basen, als Elektrolyte oder Nichtleiter der Elektricität wenig abhängt.

---

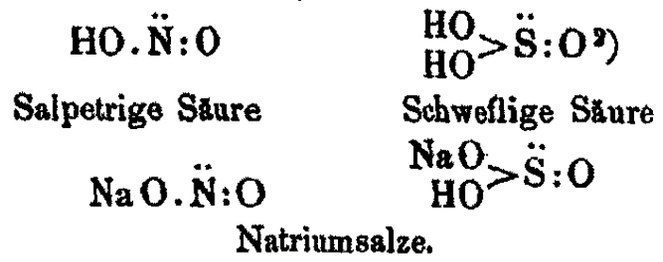
251. D. Vorländer: Oxydation der salpetrigen Säure und der Nitrosamine.

[Mittheilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingeg. am 6. Mai 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Salpetrige Säure wird als ungesättigte Verbindung von Permanganat sehr leicht zu Salpetersäure oxydirt, aber salpetrigsaures Alkali widersteht der Oxydation. Andere ungesättigte Säuren zeigen nicht das gleiche Verhalten wie salpetrige Säure: schweflige Säure oder unterchlorige Säure z. B. werden in alkalischer wie in saurer Lösung leicht angegriffen. Wie ist dieser Unterschied zwischen salpetriger Säure und salpetrigsauren Salzen einerseits, schwefliger Säure und schwefligsauren Salzen anderseits zu erklären?

Das salpetrigsaure Salz reagirt neutral und ist in der Lösung als $NaNO_2$ enthalten; das schwefligsaure Alkali dagegen reagirt alkalisch, wird von Wasser hydrolytisch gespalten und befindet sich in der Lösung zum Theil als $HSO_3Na + NaOH$. Hiermit kann, wie mir scheint, der Unterschied im Verhalten gegen Permanganat gedeutet und in Formeln zum Ausdruck gebracht werden:



Salpetrige Säure — Schweflige Säure

Natriumsalze.

[1]) Vergl. Baeyer, diese Berichte 33, 2497 [1900].

[2]) oder bezw. .

Salpetrige Säure, schweflige Säure und schwefligsaures Alkali enthalten Wasserstoff in reactiver Stellung; dem salpetrigsauren Salz jedoch fehlt der Wasserstoff, und daher ist es gegen Permanganat beständig[1]). Ebenso wie salpetrigsaures Alkali verhält sich Aethylnitrit[2]), $C_2H_5O.\ddot{N}:O$.

Diese Erklärung schliesst sich an die Betrachtungen der vorhergehenden Abhandlungen an. Die gebräuchliche Auffassung, dass das Natriumnitrit die mehr gesättigte Formel mit fünfwerthigem Stickstoff,

$$Na.N\leqslant^{O}_{O},$$

besitzt und deshalb von Permanganat nicht oxydirt wird, halte ich auf Grund der folgenden Versuche nicht für zutreffend.

Ich habe gefunden, dass auch Nitrosamine in Gegenwart von Alkalicarbonat beständig gegen Permanganat sind[3]). Nitrosomethylanilin kann tagelang mit alkalischer Permanganatlösung digerirt werden, ohne eine Oxydation zu Nitromethylanilin zu erleiden. Die Permanganatfärbung verschwindet allmählich, offenbar weil während des fortgesetzten Erhitzens ein kleiner Theil der Nitrosoverbindung zu Methylanilin verseift wird. Nitrosophenylglycincarbonsäure entfärbt alkalische Permanganatlösung nicht, auch nicht bei längerem Erwärmen im siedenden Wasserbad. Nitrosoalphyltoluidine werden zu Nitrosoalphylamidobenzoësäuren oxydirt. Es ergiebt sich aus diesen Versuchen ein sehr einfaches Verfahren, stickstoffhaltige Seitenketten gegen Oxydation zu schützen.

[1]) In Uebereinstimmung hiermit stehen Beobachtungen, nach welchen die Oxydirbarkeit schwacher Säuren und Phenole mit zunehmender Masse des Alkalis abnimmt. Die Oxydation von Natriumsulfitlösung wird durch überschüssiges Alkali erschwert. Hydrosulfitlösungen sind in Gegenwart von Alkalilauge einigermaassen haltbar, während neutrale oder saure Lösungen sich rasch zersetzen. Die Oxydation von Indoxyl und Indigoweiss durch Luftsauerstoff wird von wenig Alkali katalytisch beschleunigt, aber bei Gegenwart einer grösseren Menge Alkali wieder verzögert. Das Alkali wirkt wie man beim Indoxyl nachweisen kann, zunächst phenolisirend, d. h. $CH_2.CO$ geht über in $CH:C.OH$, und dadurch entsteht eine leicht oxydirbare Combination (vgl. das Verhalten der isomeren Dibenzoylmethane, J. Wislicenus, Ann. d. Chem. 308, 237). Durch Vermehrung des Alkalis wird dann die Menge des Wasserstoffs in reactiver Stellung in Folge von Salzbildung $CH:C.ONa$ vermindert und damit die Oxydation erschwert.

[2]) In Gegenwart von Sodalösung bei 0°. Das Permanganat wird allmählich vom entstehenden Alkohol reducirt.

[3]) Ueber das Verhalten der Methylester der Isophenylhydroxylaminnitrosamine gegen Chromsäure berichtet Bamberger, diese Berichte 31, 588 [1898].

Aus der Formel der Nitrosamine,

$$Ar.N<\begin{matrix}\ddot{N}:O\\CH_3\end{matrix},$$

kann man ableiten, dass dem ursprünglich basischen Methylarylamin,

$$Ar.\ddot{N}<\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix},$$

nach Einführung des N:O das Additionsvermögen für Säuren genommen ist, und dass der Aminstickstoff, im Nitrosamin dreiwerthig gesättigt, seine Reactivität in Bezug auf den Wasserstoff des Methyls eingebüsst hat. Da dem reactiven N:O die Beziehung zum Wasserstoff fehlt, so ist das Nitrosamin in allen seinen Theilen beständig gegen alkalische Permanganatlösung. Mit Hülfe von fünfwerthig gesättigten Stickstoffatomen lassen sich die Eigenschaften der Nitrosamine durch Formeln nicht wiedergeben.

Die Nitrosamine werden durch Säuren verseift unter Abspaltung von salpetriger Säure, demnach in saurer Lösung vom Permanganat zerstört.

Oxydation von Nitrosomethyl-*o*-toluidin zu Nitrosomethylanthranilsäure.

Nach Versuchen von R. v. Schilling und M. Schrödter.

Die Lösung von 24 g Methyl-*o*-toluidin in 31 g concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) und 70 ccm Wasser wird mit einer Lösung von 14.5 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser nitrosirt und dann durch Zusatz von 46 g Krystallsoda alkalisch gemacht. Unter fortgesetztem Rühren trägt man in die auf dem Wasserbade erhitzte Flüssigkeit solange Kaliumpermanganat (ca. 120 g) ein, bis das ölige Nitrosomethyltoluidin, ausser wenigen Tropfen, in Lösung ist. Aus der vom Mangansuperoxyd abfiltrirten und erforderlichen Falls eingeengten Flüssigkeit fällt man die entstandene Nitrosomethylanthranilsäure durch Uebersättigen mit verdünnter Salzsäure in der Kälte aus; Schmp. 126—127°.

$C_8H_8N_2O_3$. Ber. N 15.6. Gef. N 16.0.
Aequiv.-Gew. Ber. 180. Gef. 184.

Zum Vergleich stellten wir die Nitrososäure aus Methylanthranilsäure[1]) dar.

Nitrosirung der Methylanthranilsäure. Die Nitrososäure fällt krystallinisch aus, wenn man die salzsaure Lösung der Methylanthranilsäure mit Natriumnitritlösung vermischt; sie schmilzt bei etwa 126° unter Zersetzung, giebt die Liebermann'sche Reaction und ist identisch mit der durch Oxydation erhaltenen Nitrososäure.

[1]) Darstellung nach H. Meyer, Wiener Monatsh. 1900, 930.

Methylanthranilsäureäthylester. Der Aethylester zeigt ebenso wie der Anthranilsäureäthylester keinen charakteristischen Geruch, im Gegensatz zu den angenehm riechenden Methylestern. Man erhält ca. 52 g Aethylester beim Sättigen einer Lösung von 50 g Methylanthranilsäure in 250 ccm absolutem Alkohol mit Chlorwasserstoff; Sdp. 172—175° bei 45 mm Druck; Schmp. 39°.

Oxydation von Nitrosoäthyl-*o*-toluidin zu Nitrosoäthylanthranilsäure.

Das gereinigte, frisch destillirte Aethyl-*o*-toluidin wird wie oben beschrieben in der Kälte nitrosirt und in Gegenwart von Alkalicarbonat in der Wärme mit Kaliumpermanganat oxydirt, welches man portionenweise mit wenig Wasser in die alkalische Flüssigkeit einrührt. Nach 10—12 Tagen war ein Theil des öligen Nitrosoäthyltoluidins noch unverändert. Aus der vom Oel getrennten und eingedampften Lösung erhielten wir durch Ausfällen mit kalter verdünnter Salzsäure die bei 89—90° unter Zersetzung schmelzende Nitrosoäthylanthranilsäure. Die Säure scheidet sich anfangs als bräunliches Oel, dann in Form farbloser, abgeflachter Nadeln ab.

Nitrosirung der Aethylanthranilsäure[1]). Aus einer erkalteten Lösung von 2 g Aethylanthranilsäure in 3 ccm concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.19) und 15 ccm Wasser scheidet sich beim Zutropfen von Natriumnitritlösung die Nitrososäure als gelbliche, zähflüssige Masse aus, welche nach einigen Stunden erstarrt. Schmelzpunkt nach dem Trocknen 86—88°. Aus der klaren Flüssigkeit erhält man nach mehrstündigem Stehen Krystalle; Schmp. 90—91°; Zersetzung beim Erhitzen über den Schmelzpunkt; Liebermann'sche Reaction.

$C_9H_{10}N_2O_3$. Ber. N 14.4. Gef. 14.7.

Aequiv.-Gew. Ber. 194. Gef. 192.

Aethylanthranilsäuremethylester, isomer mit dem Methylanthranilsäureäthylester, ist ein angenehm riechendes Oel; Sdp. 148—150° bei 45 mm Druck; erhalten 16 g Ester aus 20 g roher Aethylanthranilsäure und 60 g entwässertem Methylalkohol.

$C_{10}H_{13}NO_2$. Ber. N 7.8. Gef. N 8.2.

Die

Oxydation von Nitrosoäthyl-*m*-toluidin zu Nitrosoäthyl-*m*-amidobenzoësäure

führten wir aus, um zu constatiren, dass die Stellung der Methyle für den Verlauf der Oxydation belanglos ist. Die erhaltene Nitrososäure schmilzt bei 133—135°.

$C_9H_{10}N_2O_3$. Aequiv.-Gew. Ber. 194. Gef. 190.

---

[1]) Vergl. H. Meyer, a. a. O.

Sie wurde mit einem Präparat verglichen und identificirt, welches wir aus *m*-Amidobenzoësäure darstellten[1]).

Oxydation von Nitroso-*o*-tolylglycin zu Nitrosophenylglycin-*o*-carbonsäure

(Bearbeitet mit R. von Schilling).

Während die Ausbeuten an Nitrososäure bei der Oxydation der in Alkalicarbonat unlöslichen Oele sehr gering sind, kann die Oxydation des löslichen Glycins zur Darstellung von Phenylglycincarbonsäure dienen:

33 g frisch dargestelltes *o*-Tolylglycin werden in 300 ccm 20-procentiger Schwefelsäure und 300 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung durch Zusatz einer wässrigen Lösung von 15 g Natriumnitrit nitrosirt. Das ölig abgeschiedene Nitroso-*o*-tolylglycin[2]) löst man ohne von der schwefelsauren Flüssigkeit zu trennen, in Soda auf. In die auf 75—85° erwärmte Lösung von Nitroso-*o*-tolylglycin-Natrium trägt man unter Rühren allmählich 80 g pulverisirtes Kaliumpermanganat und dann soviel 3—4-procentige Permanganatlösung ein, bis nach 10—12 Stunden die Oxydation beendet ist.

Um die Nitrosophenylglycincarbonsäure abzuscheiden, wird die alkalische, vom Mangansuperoxyd getrennte Lösung mit Eis gekühlt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Kochsalz gesättigt. Nitrosophenylglycincarbonsäure fällt als farbloser, krystallinischer Niederschlag aus. Die Säure ist identisch mit der Nitrosophenylglycincarbonsäure, welche man durch Nitrosirung von Phenylglycincarbonsäure erhält; sie schmilzt bei etwa 120° unter Zersetzung.

$C_9H_8N_2O_5$. Ber. C 48.2, H 3.6, N 12.5.
Gef. » 48.6, » 3.9, » 12.6.
Aequiv.-Gew. Ber. 112. Gef. 111, 114.

Zur Darstellung von Phenylglycincarbonsäure sättigt man die alkalische Lösung der Nitrososäure, ohne sie vorher auszusalzen, mit Schwefeldioxyd; Ausbeute 24 g Phenylglycincarbonsäure.

[1]) Griess, diese Berichte 5, 1038 [1872].

[2]) Das ölige Nitroso-*o*-tolylglycin krystallisirt beim Abdunsten der mit Natriumsulfat getrockneten, ätherischen Lösung im Exsiccator; Schmp. 44—45°.

262. D. Vorländer und E. Mumme: Oxydation von Arylamindiessigsäuren.

[Mittheilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingeg. am 6. Mai 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Arylamindiessigsäuren werden bei der Oxydation mit kalter alkalischer Permanganatlösung bis auf geringe Mengen krystallinischer Säuren zerstört. Gleichwohl haben wir die Untersuchung dieser Säuren durchgeführt, um zu ermitteln, welche Veränderung der Rest $N.CH_2$. bei der Oxydation der Arylamindiessigsäuren erleidet.

Darstellung der Anilinodiessigsäure[1]). — Man löst 42 g Chloressigsäure und 115 g Krystallsoda in 150 ccm Wasser auf, fügt dann 45 g Phenylglycin hinzu und erwärmt gelinde, um das Glycin aufzulösen. Hierauf erhitzt man 2 Stunden zum Kochen oder besser 3—4 Stunden im siedenden Wasserbade und übersättigt die erkaltete Flüssigkeit mit ca. 25 ccm concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.19), wobei das anfangs abgeschiedene Oel sich im Ueberschuss der Salzsäure auflöst. Beim Stehen krystallisirt Anilinodiessigsäure aus; erhalten ca. 45 g.

Die aus Wasser und wenig Alkohol umkrystallisirte Anilinodiessigsäure giebt in alkoholischer Lösung eine rothbraune Färbung, nach einiger Zeit einen braunen Niederschlag. Ebenso verhält sich *o*-Toluidinodiessigsäure. Die Verbindungen lassen sich glatt als zweibasische Säuren titriren, während Anilinodiessig-*o*-carbonsäure[2]) (Anthranilodiessigsäure) mit Eisenchlorid keine Farbreaction zeigt und in wässriger Lösung als dreibasische Säure nicht titrirbar ist.

Die Diessigsäuren vereinigen sich in Abwesenheit von Wasser mit Chlorwasserstoff zu Additionsproducten. Zur Darstellung des Hydrochlorids der Anilinodiessigsäure leitet man in die Lösung von 5 g Säure in 40 ccm Aceton Chlorwasserstoff ein. Das Hydrochlorid fällt sogleich aus und ist nach dem Waschen mit Aceton und Aether luftbeständig; erhalten 4 g. Beim Uebergiessen mit Wasser zerfliesst es und zerfällt dann in Salzsäure und Anilinodiessigsäure.

$C_{10}H_{11}NO_4.HCl$. Ber. HCl 14.9. Gef. HCl 14.6, 14.9.

Oxydation der Anilinodiessigsäure.

In die mit Soda neutralisirte, wässrige Lösung von 20 g Diessigsäure wurde bei Zimmertemperatur portionenweise pulverisirtes Kaliumpermanganat eingetragen. Die Farbe desselben verschwindet momentan,

[1]) Bischoff und Hausdörfer, diese Berichte 23, 1990 [1890].

[2]) Vorländer und Mumme, diese Berichte 33, 3182 [1900]: Mumme, Diss. Halle, 1901.

und erst nach Zusatz der 3—3½-fachen, für 1 Mol.-Gew. Sauerstoff berechneten Menge Permanganat bleibt die rothviolette Farbe einige Zeit bestehen. Während der Oxydation tritt ein chinonartiger Geruch auf, es lässt sich jedoch kein Chinon mit Wasserdämpfen übertreiben. Aus der mit Essigsäure übersättigten Oxydationsflüssigkeit fällt mit Chlorcalcium ein Niederschlag (Calciumoxalat) aus. Nachdem das Mangandioxyd abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen war, wurde die Lösung neutralisirt und auf dem Wasserbade eingeengt. Beim Uebersättigen mit concentrirter Salzsäure entwickelt sich stürmisch Kohlensäure. Aether entzieht der sauren Flüssigkeit eine ölige Säure, welche beim Stehen im Exsiccator bald krystallisirt (0.5—1 g); löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Benzol. Die Säure lässt sich aus heissem Wasser leicht umkrystallisiren; kleine Nadeln; Schmp. 125°. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

$C_9H_9NO_3$. Ber. C 60.3, H 5.0, N 7.8.
Gef. » 60.7, » 5.3, » 8.1.

Die Substanz hat die Zusammensetzung des Formylphenylglycins[1]).

Oxydation von *o*-Toluidindiessigsäure.

Die Oxydation wurde in derselben Weise ausgeführt, wie bei der Anilinodiessigsäure. Formyl-*o*-tolylglycin krystallisirt aus heissem Wasser in strahlenförmig angeordneten, zugespitzten Säulen; Schmp. 113—114°.

$C_{10}H_{11}NO_3$. Ber. C 62.2, H 5.7, N 7.2.
Gef. » 62.6, » 6.1, » 7.6.
Aequiv.-Gew. Ber. 193. Gef. 187.

Darstellung der Formylglycine.

(Nach Versuchen von A. T. de Mouilpied.)

Die Arylglycine werden mit der Hälfte ihres Gewichtes wasserfreier Ameisensäure etwa 5 Stunden im Salzbade erhitzt. Man giesst die Mischung in Wasser und wäscht die ausgeschiedenen Formylverbindungen mit verdünnter Salzsäure. Ausbeute 60—70 pCt. der Theorie; Schmp. des Formylphenylglycins 125°, des Formyl-*o*-tolylglycins 115° (nach dem Umkrystallisiren aus Wasser). Die Verbindungen sind beständig gegen kalte alkalische Permanganatlösung. Beim Schmelzen mit Aetzkali geben sie eine geringe Menge Indigo. Sie sind identisch mit den bei der Oxydation erhaltenen Säuren.

[1]) Paal und Otten, diese Berichte 23, 2592 [1890].

Unsere Untersuchung ergiebt demnach, dass Anilin- und *o*-Toluidin-Diessigsäure durch alkalische Permanganatlösung zu einem kleinen Theil in Formylarylglycine verwandelt werden:

$$Ar.\ddot{N}<\begin{matrix}CH_2.COOH\\CH_2.COOH\end{matrix} \longrightarrow Ar.N<\begin{matrix}CHO\\CH_2.COOH.\end{matrix}$$

253. D. Vorländer und R. von Schilling.
Einwirkung von salpetriger Säure auf *o*-Toluidindiessigsäure.

[Mittheilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingeg. am 6. Mai 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Während aus Anilinodiessigsäure bei der Einwirkung von salpetriger Säure *p*-Nitrosoanilinodiessigsäure [1])

$$O{:}N.C_6H_4.\ddot{N}<\begin{matrix}CH_2.COOH\\CH_2.COOH\end{matrix}$$

entsteht, wird *o*-Toluidinodiessigsäure in eigenartiger Weise zersetzt zu Nitroso-*o*-tolylglycin, Kohlendioxyd und Formaldehyd, wahrscheinlich nach der Gleichung

$$C_6H_4<\begin{matrix}\ddot{N}<\begin{matrix}CH_2.COOH\\CH_2.COOH\end{matrix}\\CH_3\end{matrix} + 3\,HNO_2 = C_6H_4<\begin{matrix}N<\begin{matrix}NO\\CH_2.COOH\end{matrix}\\CH_3\end{matrix} + CO_2 + CH_2O + 2\,H_2O + 2\,NO.$$

Formaldehyd ist als Oxydationsproduct des Dimethylanilins wohl bekannt [2]). Wir beobachteten auch bei der Nitrosirung des Dimethylanilins und bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethyl-*o*-toluidin in kleiner Menge Formaldehyd. In den Arylaminessigsäuren, Anilinodiessigsäure, *o*-Toluidinodiessigsäure, Aethyl-*o*-tolylglycin ist die Zersetzbarkeit der Gruppe $\ddot{N}.CH_2.CO$ durch die vereinte Wirkung des ungesättigten Stickstoffes und des Carbonyls so sehr gesteigert, dass die Abspaltung des Aldehyds zur Hauptreaction werden kann.

Bemerkenswerth ist, dass bei der Nitrosirung aus $\ddot{N}.CH_2.COOH$ nicht Glyoxylsäure oder deren Umwandlungsproducte hervorgehen. Wir haben vergebens Glyoxylsäure und Oxalsäure gesucht; auch ist es unwahrscheinlich, dass Glyoxylsäure gebildet und dann durch salpetrige Säure zerstört wurde, da Glyoxylsäure und salpetrige Säure unter den gleichen Bedingungen nicht mit einander reagiren.

[1]) E. Mumme, Diss. Halle 1901.

[2]) vergl. die Abhandlung über die Oxydation stickstoffhaltiger Verbindungen.

Salpetrige Säure und *o*-Toluidindiessigsäure.

Eine Lösung von 11.2 g Toluidindiessigsäure, 12 g Natriumnitrit und 20 g Krystallsoda in 150 ccm Wasser lässt man unter Eiskühlung in eine Mischung von 35 g concentrirte Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) und 150 ccm Wasser eintropfen. Es entsteht sogleich unter Entwickelung von Stickoxyd und Kohlensäure eine braunrothe Lösung, und, nachdem etwa die Hälfte der Diessigsäure eingetragen ist, scheidet sich Nitroso-*o*-tolylglycin als zähflüssiges, bräunliches Oel ab. Nach beendeter Nitrosirung lässt man das Reactionsgemisch unter Kühlung $^1/_2$ Stunde stehen, sättigt mit Kochsalz und trennt die Flüssigkeit vom Nitrosotolylglycin.

Das Nitrosoglycin wurde zur Identificirung mit 20 g Krystallsoda in 150 ccm Wasser aufgelöst, filtrirt, und durch Oxydation mit 36 g Kaliumpermanganat bei 80° in Nitrosophenylglycin-*o*-carbonsäure übergeführt; erhalten durch Reduction mit schwefliger Säure 3.8 g Phenylglycincarbonsäure.

Die bei der Nitrosirung erhaltene wässrige Flüssigkeit wurde durch Lufteinblasen von Stickoxyden befreit und zu den folgenden Versuchen verwendet:

Prüfung auf Oxalsäure mit Natriumacetat und Chlorcalcium.

Prüfung auf Glyoxylsäure: die mit Natriumacetat versetzte Lösung giebt mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin einen undeutlich krystallinischen Niederschlag, aus welchem sich mit Sodalösung keine Phenylhydrazonglyoxylsäure[1]) ausziehen lässt.

Nachweis von Formaldehyd: die mit Soda fast neutralisirte Flüssigkeit wird mit Dimethylhydroresorcinlösung vermischt; nach kurzem Stehen bildet sich ein voluminöser krystallinischer Niederschlag von Methylenbisdimethylhydroresorcin[2]); Schmp. 189° (nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist). 0.2 g der Formaldehydverbindung geben beim Erhitzen mit 2 ccm concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade das bei 170° schmelzende Anhydrid[2]).

Salpetrige Säure und Glyoxylsäure.

Eine Lösung von 1.5 g glyoxylsaurem Baryum in 15 ccm verdünnter Salzsäure (spec. Gewicht 1.075) und 5 ccm Wasser wurde unter Eiskühlung mit 0.7 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser vermischt. Nachdem die Flüssigkeit $^1/_2$ Stunde im Eis gestanden hatte, wurde Luft durchgeleitet, bis die Lösung aus Jodkalium kein Jod mehr ausschied, und dann eine wässrig-alkoholische Dimethylhydroresorcinlösung zugesetzt. Nach einigen Minuten bildet sich eine Trübung, und alsbald

[1]) Elbers, Ann. d. Chem. 227, 353 [1885].

[2]) Vorländer, Ann. d. Chem. 294, 316 [1897]; 309, 370 und 372 [1900]. Mit Ketonen und Ketonsäuren reagirt Dimethylhydroresorcin nicht.

ist die ganze Flüssigkeit von Nadelbüscheln erfüllt. Der Niederschlag besteht aus der Glyoxylsäureverbindung des Dimethylhydroresorcins, $(C_8H_{11}O_2)_2CH.COOH$, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und Weingeist bei 210—212° unter Wasserverlust schmilzt, dann erstarrt und wieder gegen 230° sich verflüssigt; Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung braun[1]).

$C_{18}H_{24}O_6$. Ber. C 64.3, H 7.1.
Gef. » 63.8, » 7.2.

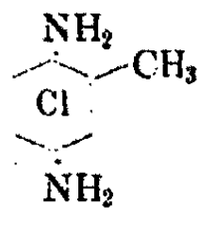
Glyoxylsäure verwandelt sich demnach unter den bei der Nitrosirung eingehaltenen Bedingungen nicht in Formaldehyd.

254. D. Vorländer und M. Schrödter: Ueber die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Nitroso-*o*-tolylglycin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingeg. am 6. Mai 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Sättigt man eine Alkohol-, Aether- oder Eisessig-Lösung von Nitroso-*o*-tolylglycin in der Kälte mit trocknem Chlorwasserstoffgas, so bildet sich nach kurzem Stehen ein krystallinischer Niederschlag, welcher in der Hauptmenge aus dem salzsauren Salz einer in Alkali unlöslichen Base besteht. Diese ist chlorhaltig, hat den Charakter eines *p*-Diamins und liefert bei der Oxydation ein bei 102° schmelzendes Chlortoluchinon (Hydrochinon: Schmp. 175—176°). Demnach ist die Base ein Monochlorsubstitutionsproduct des Tolylendiamins.



die Stellung des Chloratoms muss einstweilen unbestimmt bleiben. Chinon und Hydrochinon sind wahrscheinlich identisch mit den Verbindungen, welche Schuiter[2]) durch Einwirkung von Salzsäure auf Toluchinon erhielt: Chlortoluchinon Schmp. 105°; Chlortoluhydrochinon Schmp. gegen 175°.

Wie beim Nitrosophenylglycin[3]) wird auch beim Nitroso-*o*-tolylglycin die stickstoffhaltige Seitenkette $N.CH_2.COOH$ ganz zersplittert.

[1]) Die Verbindung ist zum Nachweis von Glyoxylsäure geeignet: vergl. auch Doebner und Gärtner, Ann. d. Chem. 315, 8 [1901].

[2]) Diese Berichte 20, 2285 [1887].

[3]) O. Fischer und Hepp, diese Berichte 20, 2476 [1887] u. 32, 247 [1899].

Im Uebrigen verhält sich das *o*-Tolylglycin abweichend von der Phenylverbindung. Vielleicht bildet sich zunächst Nitroso-*o*-toluidin,

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}\dot{N}.NO\\CH_3\end{matrix}\!\!^{CH_2.COOH} \;\rightarrow\; C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NH.NO\\CH_3\end{matrix}$$

welches vom Chlorwasserstoff umgelagert, chlorirt

$$ON.C_6H_2Cl\!<\!\begin{matrix}NH_2\\CH_3\end{matrix}$$

und von dem wasserstoffhaltigen Rest $CH_2.CO$ — bei Abwesenheit von Alkohol — reducirt wird. Die Zusammensetzung der Nebenproducte der Reaction haben wir nicht ermittelt.

Monochlortoluylendiamin-hydrochlorid.

Man vermischt die Lösung des aus 55 g *o*-Tolylglycin dargestellten Nitrosotolylglycins in 200 g entwässertem Aether mit 200 g absolutem Alkohol, welcher mit Chlorwasserstoff gesättigt ist. Aus der Mischung scheidet sich während 1—2-tägigen Stehens in der Kälte eine gelbrothe Krystallmasse aus, die mit Aether gewaschen und im Exsiccator über Natronkalk getrocknet wird; Gewicht des Rohproducts 25 g. Das gelbliche Salz ist in Wasser bis auf einen geringen Rückstand löslich; es wurde für die Analyse durch Auflösen in Weingeist und Wiederausfällen mit Aether entfärbt und möglichst gereinigt; farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

$C_7H_9N_2Cl.2HCl$. Ber. C 36.6, H 4.8, N 12,2, Cl 46.4, HCl 31.8.
Gef. » 38.0, » 5.3, » 12.2, » 44.1, » 32.5.

Das Salz konnte auch aus der Krystallmasse gewonnen werden, welche beim Sättigen der Lösungen des Nitrosotolylglycins in wasserfreiem Aether oder in Eisessig mit Chlorwasserstoffgas ausfällt. Dagegen erhielten wir aus der Lösung in Essigsäureanhydrid einen Niederschlag von chlorwasserstoffsaurem Tolylglycin.

Monochlortoluylendiamin-sulfat

fällt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der wässrigen Lösung des Hydrochlorids beim Stehen in kleinen weissen Krystallen aus; es ist in kaltem Wasser wenig löslich.

$C_7H_9N_2Cl.H_2SO_4$. Ber. N 11.0, H_2SO_4 38.5.
Gef. » 11.2, » 38.3.

Monochlortoluylendiamin.

Die Base wird aus der wässrigen Lösung des Hydrochlorids mit Sodalösung oder Ammoniak abgeschieden. Aus dem farblosen Hydrochlorid gewinnt man sie sogleich in Form weisser Krystallschuppen, die sich beim Aufbewahren sehr bald violet färben. Nach Ausfällung aus dem rohen Salz kann sie durch Umkrystallisiren zu-

nächst aus wenig warmem Alkohol mit Thierkohle, dann aus heissem Wasser gereinigt werden; erhalten 30—55 pCt. vom Rohproduct.

$C_7H_9N_2Cl$. Ber. C 53.7, H 5.7, N 17.9, Cl 22.7.
Gef. » 53.5, » 6.1, » 17.8, » 22.5.

Die Base schmilzt bei 146°. Ihre alkoholische oder wässrige Lösung reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und wird von Oxydationsmitteln, Eisenchlorid, Chlorwasser, Chlorsäure u. a. grün gefärbt. In salzsaurer Lösung giebt sie mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid die Lauth'sche Reaction. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und Mangandioxyd entsteht Chlortoluchinon.

Diacetyl-chlortoluylendiamin

erhält man in quantitativer Ausbeute bei kurzem Erhitzen von 3 g Base mit 18 g Essigsäureanhydrid im Wasserbad. Es krystallisirt aus kochendem Weingeist in feinen, weissen Nadeln. Schmp. oberhalb 300°.

$C_{11}H_{13}N_2O_2Cl$. Ber. C 54.9, H 5.4, N 11.6.
Gef. » 54.7, » 5.7, » 11.7.

Monochlortoluchinon.

10 g rohe Base wurden mit 200 ccm verdünnter Schwefelsäure (spec. Gew. 1.15), 55 g Kaliumdichromat und 400 ccm Wasser destillirt. Das Chlortoluchinon verflüchtigt sich leicht mit den Wasserdämpfen; erhalten 3.2 g. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in orangegelben Nadeln; Schmp. 102°.

Monochlortolhydrochinon.

Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine auf dem Wasserbade erhitzte Suspension von 2 g Chinon und 200 ccm Wasser färbt sich das Chinon vorübergehend dunkel und geht schliesslich in Lösung. Aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisirt das Hydrochinon in weissen Nadeln aus; Schmp. 175°.

$C_7H_7O_2Cl$. Ber. C 53.0, H 4.4, Cl 22.4.
Gef. » 53.1, » 4.7, » 23.2.

Berichtigungen.

Jahrg. 33, Heft 6, S. 987, Z. 13 v. u. schalte hinter »methylalkoholischem Kali« ein »unter Zusatz von 1 ccm Jodmethyl«.

Jahrg. 34, Heft 7, S. 1327, Z. 11 v. u. lies: »0.1371 g« statt »0.3171 g«.

» 34. » 7, » 1331, » 4 v. o. streiche das Wort »erstarrt«.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Besondere Sitzung vom 1. Juni 1901.

Vorsitzender: Hr. G. Kraemer, Vicepräsident.

Der Vorsitzende begrüsst die, trotz der tropischen Hitze, zahlreich erschienenen auswärtigen und einheimischen Mitglieder, besonders Hrn. Prof. Dr. A. Kossel aus Heidelberg, welcher, der Bitte des Vorstandes entsprechend, einen zusammenfassenden Vortrag für den heutigen Abend übernommen hat.

Hr. Kossel erhält sodann das Wort zu seinem Vortrage:

»Ueber den gegenwärtigen Stand der Eiweiss-Chemie«,

welcher von der Versammlung mit lebhaftestem Beifall aufgenommen wird.

Der Vorsitzende hebt rühmend hervor, dass es dem Vortragenden gelungen sei, seine Zuhörer mit sicherer Hand durch das so dunkele und verwickelte Gebiet der Chemie der Eiweissstoffe zu führen. Es sei ihm ein wahrer Genuss gewesen, dem ausserordentlich inhaltreichen, formvollendeten Vortrage zu folgen, und der lebhafte Beifall der Anwesenden beweise, dass es ihnen nicht anders ergangen sei. Im Namen der Gesellschaft und der hier versammelten Mitglieder derselben spreche er Hrn. Prof. Kossel für seine Mühewaltung den allerverbindlichsten Dank aus. Er knüpfe daran den aufrichtigen Wunsch, dass es dem hochverdienten Forscher vergönnt sein möge, das von ihm so eifrig gepflegte Sondergebiet noch recht viele Jahre hindurch zu bearbeiten und weitere schöne Erfolge darauf zu erringen.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
G. Kraemer.	W. Will.

Sitzung vom 10. Juni 1901.

Vorsitzender: Hr. G. Kraemer, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass Hr. Prof. Dr. A. Mitscherlich zu Freiburg i. Br. die Güte gehabt hat, dem Hofmannhause das Bild seines verstorbenen Vaters, Eilhard Mitscherlich, zu stiften. Dieses Oelgemälde ist bestimmt, den Hörsal des Hofmannhauses zu schmücken, und wird seinen Platz erhalten, sobald noch einige weitere Bildnisse hervorragender Chemiker, welche dem Hofmannhause zugesagt sind, eingetroffen sein werden.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Twieg, William C., Pinole;
Dalewig, Gust., Marburg;
Semlaniziu, Vitali, Konstantinowka;
Allan, J. B., Toronto;
Smeatow, Will. Gab., Leipzig;
Hyde, Henry St. John, New York;
Bernheim, George B., New York;
Watters, Leon Laizer, New York;
Falk, G., New York;
Gotthelf, Aug., Hasting on Hudson;
Sachs, Dr. Haus, Frankfurt a.M.;
Klünder, Th., Rostock;
Millar, Dr. J. H, Birmingham;
Burrough, Horace, Baltimore;
Engstler, Maximilian, Linz;
Riegel, Dr. Maximilian, Berlin;
Halvorsen, Dr. B. F., Charlottenburg.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Blatter, Fritz, Assist. am anorg. Laborat. d. kgl. techn. Hochschule, Charlottenburg, Marchstr. 21 (durch O. Kühling und G. Nass);
Roure, Louis, Grasse (Frankreich, Alpes maritimes) (durch W. Haarmann und H. Tigges);
Czerkis, Max, Zürich, Eidgen. Chemiegebäude (durch E. Bamberger und F. Treadwell);

Mayer, Otto, Freiburg i. Breisgau, Rempartstr. 3.
Naegell, Heinrich, Freiburg i. Breisgau, Rheinstr. 2,
Emster, Konrad van, Freiburg i. Breisgau, Rheinstr. 2,
Knoop, Dr. Franz, Freiburg i. Breisgau, Schillerstr. 14,
Koburger, Julius, Freiburg i. Breisgau, Hermannstr. 5,
(durch H. Kiliani und W. Autenrieth);

Korte, R., Heidelberg, Neuschulhausstr. 2 (durch E. Mohr und R. Stollé);

Nordenskjöld, I., Stockholm, kgl. techn. Hochschule (durch P. Klason und R. Stelzner);

Ginzberg, Dr. Alexander, Docent am medic. Frauen-Institut, St. Petersburg (durch N. Menschutkin und Al. Wolkoff);

Koch, Gustav, Poppelsdorf b. Bonn, Roonstr. 1,
Meerwein, Hans, Bonn, Churfürstenstr. 2,
Hahn, Carl, Bonn, Königsstr. 9,
Rauff, Georg, Bonn, Bornheimerstr. 6,
Kirnberger, Carl, Bonn, Angelanderstr. 39,
Greiffenberg, Albrecht, Bonn, Steckersheimerstr. 39,
Graff, Joachim, Bonn, Venusbergweg 34,
Rössler, Hubert, Bonn, Baumschulenallee 18,
(durch R. Anschütz und E. Rimbach);

Tyrer, Thom. T., Stratford, London E., Stirling Chemical Works (durch R. Stelzner und F. Sachs);

Hartmann, Karl, Chem. Inst. d. kgl. Univers. Berlin, Bunsenstr. 1,
Ubbelohde, Leo, Chem. Inst. d. kgl. Univers. Berlin, Bunsenstr. 1,
(durch W. Lange und W. Hinrichsen);

Neumann, Dr. Richard, Wien XIX, Hasenauerstr. 30 (durch O. Ruff und J. Stonborough);

Bertsch, Alfred, Fabricant, Gundershofen (durch J. F. Holtz und R. Daum);

Ross, Bennet B., Berlin W., Markgrafenstr. 49 (durch P. Jacobson und R. Stelzner);

Granichstädten, Dr. Emmerich, Zürich, Universitätsstr. 10, I (durch J. Pollak und F. Wenzel);
Warunis, Theodor, Berlin, Friedrichstr. 131, III,
Dörpinghaus, Theodor, Berlin, Hessischestr. 5,
Schill, Emil, Berlin, Tauentzienstr. 9, III,
Kraft, Willy, Berlin, Alexanderplatz 3,
Meyer, Franz Andreas, Berlin, Fasanenstr. 13,
(durch O. Diels und F. Sachs);
Seifart, Dr. Alfred, Hirschberg, Schlesien (durch St. v. Kostanecki und J. Tambor).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

29. Bericht der Lese- und Rede-Halle der deutschen Studenten in Prag über das Jahr 1900 Prag 1901.
106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp: herausgegeben von G. Bodländer. Für 1897, Heft III. Braunschweig 1901.
661. Victor Meyer und Paul Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, II. Band, II. Theil, I. Abtheilung (mitbearbeitet von A. Reissert). Leipzig 1901.
1078. Jahrbuch der Versuchs- und Lehr-Anstalt für Brauerei. Berlin 1900.
1079. Jahrbuch des Vereins der Spiritusfabricanten in Deutschland. I. Band. Berlin 1901.
1080. Edgar Wedekind, Die heterocyklischen Verbindungen der organischen Chemie. Leipzig 1901.
1081. W. v. Gulewitsch, Die Harnanalyse. Charkow 1901. (In russ. Sprache.)
1082. L. Vanino und E. Seitter, Der Formaldehyd. Wien 1901.
1083. L. Duparc und A. Leuba, Chimie analytique quantitative, Méthodes Volumétriques. Genève et Paris 1901.

Der Vorsitzende:
G. Kraemer.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

255. R. Weissgerber: Ueber eine Kaliumverbindung des Fluorens.

(Vorgetragen in der Sitzung am 13. Mai von Hrn. G. Krämer.)

Nach den interessanten Arbeiten von J. Thiele[1]) und W. Wislicenus[2]) kann kein Zweifel mehr darüber bestehen, dass im Fluoren $\begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots\\ C_6H_4\end{matrix}\!>\!CH_2$, sowie in den ähnlich constituirten Kohlenwasserstoffen, dem Cyclopentadiën und Inden, die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe in Folge der Anordnung der doppelten Bindungen im Kohlenwasserstoff einen sauren Charakter besitzen; wenigstens ist nur durch diesen das Zustandekommen von Condensationen des Fluorens mit Oxalester und Benzaldehyd nach Analogie anderer Körper mit sauren Methylengruppen verständlich. Ein noch directerer Nachweis der sauren Natur der CH_2-Gruppe im Fluoren ist aber darin zu finden, dass es gelingt eine Kaliumverbindung des Fluorens in fester Form aus Fluoren und Aetzkali zu erhalten, welche neben dem wissenschaftlichen Interesse, das sie bietet, auch gestattet, den Kohlenwasserstoff von seinen Begleitern im Steinkohlentheer zu trennen und auf bequeme Weise rein zu erhalten[3]). Schmilzt man äquimolekulare Mengen Fluoren und Aetzkali zusammen, so findet bei einer Temperatur von ca. 280° eine lebhafte Abspaltung von Wasser statt, und es bildet sich eine Verbindung von der Formel $C_{13}H_9K$, welcher ohne Zweifel die Constitution: $\begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots\\ C_6H_4\end{matrix}\!>\!CH.K$ zukommt.

Zur Herstellung des Fluorenkaliums bedient man sich zweckmässig einer mit Rührwerk versehenen, gusseisernen Blase, in welcher berechnete Mengen Fluoren bezw. fluorenhaltiges Material und Kali bei einer im Innern der Blase (an einem in die hohle Welle eingeführten Thermometer) beobachteten Temperatur von 270—290° zusammengeschmolzen werden. Unter lebhaftem Umrühren erhitzt man, bis die Abspaltung von Wasserdämpfen, welche gleichzeitig etwas unangegriffen gebliebenen Kohlenwasserstoff mit sich führen, nachge-

[1]) Diese Berichte 33, 851 [1900]. [2]) Diese Berichte 33, 771 [1900].

[3]) Das Verfahren der Reindarstellung von Fluoren ist schon im Juli vorigen Jahres von der Act.-Ges. f. Theer- und Erdöl-Industrie zum Patent angemeldet worden und inzwischen vom Patentamt unter A 7302 IV/12° ausgelegt.

lassen hat, lässt hierauf erkalten und trennt mechanisch die oben befindliche erstarrte Schicht nicht mit dem Kali verbundenen Kohlenwasserstoffs, welche sich leicht loslöst, von der darunter befindlichen Schicht von Fluorenkalium. Letzteres bildet eine gelbbraune, amorphe, spröde Masse, welche an der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht und sich beim Behandeln mit Wasser glatt in Kalilauge und reines, nur etwas gelb gefärbtes Fluoren zerlegt. Eine Kaliumbestimmung der stets etwas überschüssiges Kali mechanisch enthaltenden Verbindung gab auf die Formel $C_{13}H_9K$ annähernd stimmende Zahlen:

1.8070 g Sbst.: 9.4 ccm norm.-H_2SO_4. — 3.111 g Sbst.: 16.0 ccm norm.-H_2SO_4.

$C_{13}H_9K$. Ber. K 19.11. Gef. K 20.28, 20.05.

Das Fluorenkalium ist ausserordentlich reactionsfähig: Mit Wasser reagirt es in dem schon angedeuteten Sinne, wobei ein Fluoren von hoher Reinheit abgespalten wird. Die Identität desselben wurde nochmals durch den Sdp. 290—292° und Schmp. 114° controllirt. Das Fluorenkalium setzt sich auch mit organischen Halogen-Verbindungen, welche ihr Halogen leicht austauschen, ziemlich lebhaft zu neuen Verbindungen um.

Ein Beispiel dafür bietet die Einwirkung von Fluorenkalium auf Benzylchlorid, wobei Biphenylenphenyläthan, $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!CH.CH_2.C_6H_5$, erhalten wird.

Fluorenkalium wird gröblich gepulvert und mit etwa der fünffachen Menge Toluol übergossen. Hierzu fügt man die berechnete Menge Benzylchlorid, leitet die Reaction, welche sich unter lebhaftem Sieden des Toluols vollzieht, durch Erwärmen ein und kocht am Schluss noch etwa eine halbe Stunde unter Rückfluss, bis auch die grösseren Stücke des Fluorenkaliums zerfallen sind. Nach dem Erkalten bringt man mit Wasser das gebildete Chlorkalium in Lösung und bläst aus der Toluollösung das Toluol mit Wasserdampf ab. Es hinterbleibt eine gelbbraune, krystallinische Masse, welche mit etwa der fünffachen Menge Spiritus ausgekocht wird. Hierbei geht viel unverändertes Fluoren in Lösung, während sich im Rückstand der gesuchte Kohlenwasserstoff findet und aus diesem durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Petrolbenzin rein erhalten werden kann. Auch die ersten, zunächst noch ölig ausfallenden Absätze der heissen alkoholischen Laugen bestehen aus fast reinem Kohlenwasserstoff. Um Letzteren von einer hartnäckig anhaftenden, gelbbraunen Substanz zu befreien und rein weiss zu erhalten, destillirt man die Krystalle einmal im Vacuum über und krystallisirt das Destillat erneut aus Benzin um. Es resultiren so lange, farblose Prismen vom Schmp. 149—150°,

welche in Aether und Benzol leicht löslich, schwerer löslich dagegen in kaltem Petrolbenzin, Alkohol und Eisessig sind.

0.1850 g Sbst.: 0.6390 g CO_2, 0.1021 g H_2O. — 0.1902 g Sbst.: 0.6576 g CO_2, 0.1050 g H_2O.

$C_{20}H_{16}$. Ber. C 93.75, H 6.25.
Gef. » 94.20, 94.29, » 6.13, 6.13.

Die geringe Ausbeute an Kohlenwasserstoff (ca. 20 pCt. der Theorie) wird wohl zum Theil dadurch bedingt, dass das Fluorenkalium beim Aufbewahren, Zerreiben, Einfüllen etc. bereits unter Anziehen von Wasser theilweise zerlegt wird. Infolgedessen kann auch ein beträchtlicher Theil des Fluorens aus dem oben erwähnten alkoholischen Auszuge wiedergewonnen werden. In geringer Menge findet sich dabei noch eine Substanz, welche durch fractionirte Krystallisation aus Petrolbenzin, wenn auch nicht eben leicht, von dem erst genannten Kohlenwasserstoff zu trennen ist. Dieser neue Körper ist, einmal rein dargestellt, in den üblichen, organischen Solventien schwer löslich; aus siedendem Toluol lässt er sich in zarten, weissen Nadeln erhalten, welche bei 246—247° schmelzen. Er hat sich als identisch mit einer schon von Harpe und van Dorp[1]), sowie von Graebe[2]) erhaltenen Substanz erwiesen, nämlich dem Dibiphenylenäthan, $\begin{matrix}C_6H_4\\ \\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH.CH.<\!\!\begin{matrix}C_6H_4\\ \\ C_6H_4\end{matrix}$, welches im gegebenen Falle wohl durch Austritt des Kaliums aus 2 Mol. Fluorenkalium entstanden sein dürfte. In sehr guter Ausbeute erhält man dieselbe Substanz, wie Graebe[3]) später gefunden hat, durch Verschmelzen des Fluorens mit Schwefel bei einer Temperatur von 230 - 250°. Aus oxydfreiem Fluoren habe ich auf diese Weise 67 pCt. der Theorie von der Aethanverbindung darstellen können.

Alle Versuche, aus dem Inden eine Kaliumverbindung zu erhalten, welche in dem Erkner'schen Laboratorium von Dr. Schilling auf Veranlassung von G. Krämer angestellt worden sind, haben bislang zu keinem Resultat geführt. Dagegen ist es bekanntlich J. Thiele[4]) vor Kurzem gelungen, die entsprechende Verbindung des Cyclopentadiëns zu erhalten, womit die Verwandschaft dieses Kohlenwasserstoffes mit dem Fluoren von Neuem dargethan ist.

Erkner, im Februar 1901.

---

[1]) Diese Berichte 8, 1049 [1875].
[2]) Diese Berichte 25, 3147 [1892].
[3]) Ann. d. Chem. 290, 238, 246.
[4]) Diese Berichte 34, 61 [1901].

256. G. Kraemer und R. Weissgerber: Ueber das Biphenylenoxyd im Steinkohlentheer und das daraus erhältliche Biphenol.

(Vorgetragen in der Sitzung am 13. Mai von Hrn. G. Krämer.)

Jeder, dem die Aufgabe gestellt wird, das in den festen Ausscheidungen der hochsiedenden Theeröle enthaltene Gemisch von Körpern sehr verschiedenen chemischen Charakters zu entwirren, oder der es nur versucht, die darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe rein abzuscheiden, hat gewiss auch schon erfahren, welche Schwierigkeiten sich einem solchen Bemühen entgegenstellen. Eine oberflächliche Reinigung lässt sich zwar durch fractionirte Destillation und Behandeln der Fractionen mit verschiedenen Lösungsmitteln leicht erreichen; sobald es sich aber um die Gewinnung reiner chemischer Individuen handelt, werden die Hindernisse grösser und grösser, und es bietet sich dafür schliesslich nur noch das mühsame Verfahren der partiellen Fällungen in Form von Pikraten oder das der Rückbildungen aus gewissen Derivaten der einzelnen Kohlenwasserstoffe. Verhältnissmässig leicht lässt sich noch das Acenaphten erhalten, weil es ziemlich niedrig siedet und seine Reindarstellung durch die eigenartige Krystallform erleichtert wird. Dagegen sind Fluoren und Phenanthren in grösseren Mengen auf directem Wege wohl überhaupt noch nicht rein erhalten worden. Es war daher die in der vorstehenden Mittheilung enthaltene Beobachtung Weissgerber's, dass auch das Fluoren, ähnlich dem Carbazol, eine Kaliumverbindung liefert, ein wichtiger Schritt nach dem gesteckten Ziele hin. Dabei wurde nun aber noch eine andere, schon weit früher gemachte und verschiedentlich in dem Erkner'schen Laboratorium studirte Beobachtung aufgeklärt. Bei Ausübung des im D. R. P. No. 111359 beschriebenen Verfahrens zur Herstellung von hochprocentigem Anthracen finden sich in der Carbazol-Kalischmelze immer recht beträchtliche Mengen Phenole, welche beim Verdünnen mit Wasser in der Kalilauge gelöst bleiben. Durch partielles Fällen und Reinigen ist schon von Dr. Spilker ein gut krystallinischer Körper abgeschieden worden, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_{10}O_2$ entspricht. Dieser Körper fand sich nun in der Kalilauge der Fluorenschmelze in weit reinerer Form, und er konnte deshalb aus dieser mit grosser Leichtigkeit rein erhalten werden. Durch Anfällen mit wenig Säure und Ausfällen der filtrirten Lauge mit genügenden Mengen Säure erhält man das Biphenol in Form eines bald erstarrenden, schwach gefärbten Oels, das, im Vacuum abdestillirt und aus Toluol umkrystallisirt, sogleich das schon durch Barth[1]), sowie durch Hodgkinson und Matthews[2]) bekannt ge-

[1]) Ann. d. Chem. 156, 96.

[2]) Chemical society 1882 I, 168; Ann. d. Chem. 261, 332.

wordene *o-o*-Biphenol in derben weissen Prismen liefert, dessen Schmelzpunkt bei 109° gefunden wurde, und das bei der Verbrennung für $C_{12}H_{10}O_2$ gut stimmende Zahlen gab.

0.2119 g Sbst.: 0.6049 g CO_2, 0.1002 H_2O. — 0.210 g Sbst.: 0.5965 g CO_2, 0.097 g H_2O.

Ber. C 77.42, H 5.38.
Gef. » 77.77, 77.47, » 5.18, 5.13.

Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, aber schwer in Wasser und kalten Benzolkohlenwasserstoffen.

Beim Schmelzen mit Chlorzink geht es glatt in das bei 86—87° schmelzende Biphenylenoxyd über, das bei 275.5—276° (uncorr.) völlig unzersetzt siedet und zuerst von Lesimple[1]) aus dem Triphenylphosphat, später von Behr und van Dorp, sowie von Graebe[2]) aus dem Phenol und später auch von Täuber[3]) aus dem Diamidodiphenyl erhalten worden ist. Letzterer nimmt dabei an, dass der Bildung des Oxyds die des *o-o*-Biphenols vorangeht. Es lag nun nahe, die Bildung des Biphenols dem Fluoren zuzuschreiben, aus dem es die HH. Hodgkinson und Matthews durch Verschmelzen mittels Kalihydrat erhalten haben wollen. Es liess sich aber zeigen, dass ein aus der Kaliumverbindung abgeschiedenes, ganz reines Fluoren bei wiederholtem Schmelzen mit Kalihydrat zwar Fluorenkalium, nicht aber Biphenolkalium liefert. Von diesem war in der That nicht die geringste Spur nachzuweisen. Der Befund der genannten Forscher ist aus dem oben Gesagten leicht zu erklären. Das von ihnen in Verwendung genommene Fluoren war eben kein reines Fluoren, sondern enthielt noch den Stoff, der durch Schmelzen mit Kalihydrat das Biphenol liefert. Sie haben wahrscheinlich das käufliche Fluoren zu ihren Versuchen benutzt, wie es von den Theerfabriken anscheinend einheitlich auch heute noch in den Handel gebracht wird.

Dieser Fremdkörper ist nichts anderes als Biphenylenoxyd, der Körper, welcher in der von Kraemer und Spilker[4]) mitgetheilten Uebersicht der in dem Steinkohlentheer aufgefundenen bezw. noch zu gewärtigenden Bestandtheile als ein Glied der Furfuranreihe aufgeführt ist. Mit dem Nachweis seines Vorkommens im Theer ist nunmehr auch diese Lücke glücklich ausgefüllt. Er findet sich in der rohen Fluorenfraction der schweren Steinkohlentheeröle in ähnlichen Mengen wie das Cumaron in der entsprechenden Fraction der leichten Theeröle, wie man aus dem Umstand schliessen kann, dass uns das käufliche Fluoren beim Schmelzen mit Aetzkali bis 12 pCt. Biphenol

[1]) Ann. 3138, 376. [2]) Diese Berichte 7, 398 [1874]. Ann. 174, 196.
[3]) Diese Berichte 25, 2746 [1892]. [4]) Diese Berichte 23, 3281 [1890].

geliefert hat. Eine directe Abscheidung des Biphenylenoxyds als solchem aus dem Theeröl ist bis jetzt noch nicht gelungen, doch ist nicht zu bezweifeln, dass, nachdem man über die Natur der Begleiter aufgeklärt ist, diese Abtrennung schliesslich gelingen wird. Zur Erbringung des directen Nachweises der Anwesenheit des Biphenylenoxyds in den festen Ausscheidungen der hochsiedenden Theerölfractionen sind eine Reihe von Versuchen gemacht worden, die indessen bis jetzt nur annähernd das gewünschte Ziel erreichen liessen. So wurde das käufliche Fluoren nach Thiele in alkoholischer Lösung mit Oxalester condensirt. Da das Reactionsproduct, der Fluorenoxalester, sich in Alkalien glatt lösen lässt, so war zu erwarten, dass das Biphenylenoxyd dabei zurückbleiben würde.

50 g käufliches Fluoren vom Schmp. 108—109°, das bei der Kalischmelze ca. 12 pCt. Biphenol lieferte, wurde mit der berechneten Menge Oxalester und Natrium-Alkoholat längere Zeit erwärmt und dabei 55 g alkalilöslicher Fluorenoxalester erhalten. Ungelöst blieben 18 g, die auf's Neue mit Oxalester behandelt, noch 11 g Fluorenoxalester lieferten, mit Zurücklassung von 9 g alkaliunlöslicher Kohlenstoffverbindung. Nachdem diese wegen ihrer öligen Beschaffenheit aus Alkohol umkrystallisirt worden war, erhielt man blauschillernde, schneeweisse Blättchen vom nicht ganz scharfen Schmp. 81—85°, welche bei der Analyse folgende Zahlen lieferten.

0.1493 g Sbst.: 0.4850 g CO_2, 0.067 g H_2O. — 0.1849 g Sbst.: 0.5998 g CO_2, 0.083 g H_2O.

Fluoren.	Ber.	C 93.97,	H 6.03,	
Biphenylenoxyd.	»	» 85.71,	» 4.76.	
	Gef.	» 88.59, 88.47,	» 4.98, 5.04.	

Man sieht daraus, dass immer noch ein Gemisch vorliegt und das Fluoren selbst durch zweimalige Behandlung mittels Oxalester nicht ganz von Biphenylenoxyd getrennt werden konnte.

Es wurde nun noch versucht, die grosse Widerstandsfähigkeit des Biphenylenoxyds gegen reducirende oder oxydirende Agentien auszunutzen, um das in dieser Beziehung leichter anzugreifende Fluoren in eine Form zu bringen, die ermöglichte, es von dem unveränderten Begleiter zu trennen, jedoch mit geringem Erfolg. Schliesslich wurde für den directen Nachweis noch die Ueberführung in Phenol versucht, die sich mittels Aluminiumchlorid verwirklichen lässt, welches Reagens nach Gattermann[1]) ein ausgezeichnetes Verseifungsmittel für Phenoläther bildet. Erhitzt man gleiche Theile Biphenylenoxyd und Aluminiumchlorid im Oelbad 2—2½ Stdn. auf 140°, trägt die dickliche dunkelviolette Schmelze in Wasser ein, äthert aus und schüttelt die ätherische Lösung mit Natronlauge, so geht in diese das gebildete

[1]) Diese Berichte 25, 353 (1892).

Phenol hinein, das sich auf bekannte Weise völlig rein gewinnen lässt. Nachdem man sich überzeugt hatte, dass reines Fluoren keine Spur von Phenol liefert, wurde mit käuflichem Fluoren operirt; es konnte nunmehr in der That der Nachweis von Phenol erbracht werden. Das Einfachste bleibt hiernach immer der Nachweis durch die Kalischmelze als Diphenol. Uebrigens mag dabei erwähnt werden, dass in dem Rohfluoren stets noch kleine Mengen der entsprechenden Schwefelverbindung vorkommen, weshalb auch in der Biphenol-Kalischmelze stets etwas Schwefel zu finden ist. Im käuflichen Fluoren z. B. konnten 0.32 pCt. Schwefel bestimmt werden.

1.9320 g Sbst.: 0.043 g $BaSO_4$. — 2.3615 g Sbst.: 0.059 g $BaSO_4$.

Gef. S 0.30, 0.34.

Die grösseren Mengen des Diphenylensulfids dürften wohl in den flüssigen Antheilen der Theerölfractionen zu finden sein.

Nachdem nicht mehr bezweifelt werden konnte, dass das erhaltene Biphenol dem Biphenylenoxydgehalt des Theeröls entstammt, lag uns noch ob, den Nachweis zu führen, dass das Letztere durch Schmelzen mit Aetzkali auch wirklich in Biphenol umgewandelt werden kann. Anfangs begegnete diese Aufgabe den grössten Schwierigkeiten. Als dann aber die Höhe der dafür erforderlichen Temperatur festgestellt war — man schmilzt am besten bei 280—300° —, gelang es leicht, erhebliche Mengen davon in Biphenol umzuwandeln.

Eine etwas bessere Ausbeute erzielt man, wenn das Oxyd zur Vermeidung zu starken Abdestillirens mit Phenanthren verdünnt wird, etwa in dem Verhältniss, wie es in der Theerölfraction vorkommt. So wurden aus 500 g Biphenylenoxyd, für sich allein mit 200 g Kalihydrat verschmolzen, 313 g unzersetztes Oxyd zurückerhalten, neben 180 g Biphenol; dagegen lieferten 4[illegible] g Biphenylenoxyd, in 200 g reinem Phenanthren gelöst, mit 100 g Aetzkali 18.6 g Biphenol.

Die Erkenntniss von dem Vorhandensein so beträchtlicher Mengen von neutralen Oxyverbindungen in dem schweren Theeröl und das Verfahren der Abscheidung derselben hat einen nicht unerheblichen technischen Werth, da man darauf ein Verfahren der Darstellung reiner Theerkohlenwasserstoffe, insbesondere des Fluorens und Phenanthrens, aufbauen kann, für welche in der Farbentechnik und für mancherlei andere Zwecke unstreitig ein Bedürfniss vorhanden ist.

Das Verfahren ist deshalb auch von der Actien-Gesellschaft für Theer- und Erdöl-Industrie zum Patent angemeldet worden.

Zugleich kommt dem Funde ein allgemeineres Interesse zu. Wie sich in den leichten Theerölen, neben dem Cumaron, die Homologen desselben vorfinden, welche sich bis in die Naphtalinölfractionen hineinziehen, so begleiten das Biphenylenoxyd und seine Homologen die höher siedenden Theerkohlenwasserstoffe. Wie dort die methylirten Cumarone, trotzdem sie flüssig sind, die Reindarstellung des Naphta-

lins erschweren, denn auf deren und der entsprechenden Schwefelkörper Gegenwart ist die beim Lösen des käuflichen Naphtalins in concentrirter Schwefelsäure entstehende Rothfärbung zurückzuführen, so haften diese neuen Körper an den höher, über 260° siedenden Theerkohlenwasserstoffen und beeinträchtigen deren Trennung und Reindarstellung. Auch die Neigung der Letzteren, sich am Licht zu färben, mag, wenn auch nicht der Gegenwart des völlig lichtbeständigen Biphenylenoxyds, so doch der der entsprechenden Schwefelverbindung zuzuschreiben sein, denn das durch die Kalischmelze gereinigte Fluoren und Phenanthren färben sich am Lichte nicht mehr. In den über 300° siedenden Theerölfractionen werden sich gewiss auch Körper finden wie das Phen-naphtenoxyd, von der Formel $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_6H_4 \end{matrix} > O$, u. a. m.

Aus dem Auftreten dieser Verbindungen in dem Steinkohlentheer lässt sich nun unseres Erachtens ein gewisser Schluss ziehen auf die Art des Zerfalls der Steinkohle bei der trocknen Destillation, bezw. auf deren Zusammensetzung vor derselben. Sind doch die Furfurane als Abkömmlinge von ungesättigten Oxysäuren anzusprechen, welche demnach als solche oder wenigstens doch als leicht zerfallende gepaarte Verbindungen noch in der Steinkohle enthalten sein müssen. Anders ist es nicht erklärlich, dass bei vermehrter Wärmezufuhr unter Austritt von Kohlensäure und Ringschluss der Rest des Säuremoleküls noch erhalten bleibt. Das Biphenylenoxyd würde sonach von seiner Carbonsäure, ebenso wie das Cumaron von der Cumarilsäure, abstammen müssen, und die somit beide mit ihren Homologen in der Steinkohle, wenn auch in gebundenem Zustande, in noch unbekannter Form enthalten sein sollten.

Auf alle Fälle können diese Oxyde nicht wie etwa die Kohlenwasserstoffe aus Bruchstücken (Acetylen, Methan) aufgebaut sein, sondern müssen als Abbauproducte von complexeren Verbindungen betrachtet werden.

Indessen ist die Zeit noch nicht gekommen, um solche Gedanken weiter auszuspinnen und weitere Schlüsse daraus zu ziehen.

Auffällig ist die Stabilität gewisser Abkömmlinge des Biphenylenoxyds. So ist die sich leicht bildende, prachtvoll krystallisirende Sulfonsäure auf dem gewöhnlichen Wege durch Erhitzen ihrer Lösung in Schwefelsäure unter Einleiten von Wasserdampf nicht zu spalten. Es gelang, selbst bei einer Temperatur von 200°, nur Spuren von Biphenylenoxyd abzublasen, das wohl nur als solches in der rohen Säure gelöst war.

Es war auch keinerlei Verkohlung eingetreten, die Säure gab vor wie nach der Operation dasselbe schön krystallisirende Baryum-

salz. Durch Erhitzen mittels Salzsäure im Druckrohr lässt sie sich dagegen zerlegen. Die Abwesenheit der Acetylengruppe bekundet sich darin, dass das Biphenylenoxyd sich farblos in concentrirter Schwefelsäure auflöst, zum Unterschiede von dem Cumaron und noch mehr dem Furfuran, die beide beim Vermischen mit Schwefelsäure unter mehr oder weniger starker Färbung sich zersetzen bezw. polymerisiren.

Ueber das Biphenol ist von Dr. Weissgerber noch das Folgende festgestellt worden, während eine eingehendere Untersuchung Hr. Dr. Diels übernommen hat.

Aus kochendem Wasser lässt es sich in wasserhaltigen, bei 73—75° schmelzenden Blättchen erhalten, welche aber schon im Exsiccator über Schwefelsäure unter Wasserabgabe verwittern. Seine wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid tief dunkel rothviolet gefärbt. Im reinen Zustand siedet das Biphenol unzersetzt bei 315° (768 mm Bar.). Als mehrwerthiges Phenol ist es selbst in kalter Sodalösung leicht löslich, lässt sich aber aus dieser Lösung zum Theil mit Aether extrahiren. Andererseits wird einer ätherischen Lösung durch Schütteln mit Soda ein Theil des gelösten Biphenols wieder entzogen. Mit Diazobenzol combinirt das Biphenol zu einem in Wasser schwer löslichen, rothen Farbstoff, welcher Wolle in gelben Tönen anfärbt. Mit Phtalsäureanhydrid und etwas Chlorzink verschmolzen, liefert es, offenbar unter Bildung eines Phtaleïns ein fast farbloses Product, welches sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe auflöst. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht das Biphenol in das Biphenoldiacetat über, welches aus Xylol in grossen wasserhellen Krystallen vom Schmp 95° erhalten wird.

0.2317 g Sbst.: 0.6019 g CO_2, 0.0996 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_4$. Ber. C 71.11, H 5.18.

Gef. » 70.84, » 4.77.

Dasselbe ist ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, leicht dagegen in den üblichen Solventien bei Siedehitze.

Hrn. Dr. Frank sind wir für die thatkräftige Unterstützung bei den vorstehenden Arbeiten, die sich zumal auf die Schmelzversuche mit Biphenylenoxyd erstreckten, sehr dankbar.

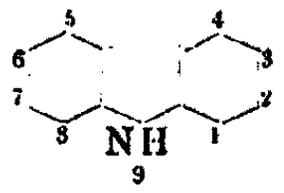
Erkner-Berlin.

257. Otto Ruff und Victor Stein: Ueber die Lichtempfindlichkeit von Diazoverbindungen, besonders von 3-Diazocarbazol, und einige neue Carbazolderivate.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. Mai 1901, vorgetragen i. d. Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Gelegentlich einer Untersuchung des Carbazols



haben wir das 3-Amidocarbazol in grösseren Mengen gewonnen und wurden durch die hervorragende Lichtempfindlichkeit von dessen Diazoverbindung darauf geführt, zu versuchen, es zur Erzeugung photographischer Copien zu verwerthen.

Das Diazocarbazol ist aus 3-Amidocarbazol in der üblichen Weise leicht zu erhalten und ziemlich beständig. Es liefert, mit Phenolen und Aminen gekuppelt, substantive, zum Theil sehr lichtechte Farbstoffe, die sich ihrer gedrückten, meist braunen oder violetten Nuancen halber zwar wenig zu praktischer Verwerthung in der Farbstofftechnik eignen, die aber, besonders bei Verwendung von Naphtolen, Copien photographischer Bilder mit sehr hübschen Tönen geben. Setzt man nämlich Papier, welches mit einer Lösung von Diazocarbazol oberflächlich getränkt wurde, unter einem Diapositiv der Wirkung des Lichtes aus, so wird das Diazocarbazol an den lichtdurchlässigen Stellen so zersetzt, dass es nicht mehr im Stande ist, mit Phenolen oder Aminen zu kuppeln.

An den vom Licht nicht oder weniger berührten Punkten behält es aber diese Fähigkeit, und das Bild kann, nachdem es hinreichend copirt ist, durch Einlegen in alkalische Naphtollösung in der gewünschten Nuance entwickelt und fixirt werden.

Der Gedanke, Diazoverbindungen zur Herstellung photographischer Papiere zu verwenden, ist, wie wir uns nachträglich überzeugt haben, längst nicht mehr neu und kommt in der Patentlitteratur bereits im Jahre 1889 zum Ausdruck. Nach einer Beobachtung von Adolf Feer[1]) reagiren nämlich diazosulfonsaure Salze [$R.N:N.SO_3Na$] mit Phenolalkali oder freien aromatischen Aminen unter dem Einfluss von Sonnen- oder elektrischem Licht ganz allgemein so, dass der betreffende Azofarbstoff gebildet wird. Zur Erzeugung photographischer Bilder wird also das Papier mit einer gemischten Lösung aus

[1]) D. R.-P. No. 53455 Kl. 57 [1889].

diazosulfosaurem Salz und Phenolalkali, resp. einem Amin imprägnirt, im Dunkeln getrocknet und dann, vom Negativ bedeckt, dem Lichte ausgesetzt; dadurch wird an den vom Licht getroffenen Stellen ein unlöslicher Azofarbstoff gebildet; die löslichen Antheile können mit Wasser oder verdünnter Salzsäure ausgewaschen werden, wodurch das Bild dann fixirt wird.

Dieses Verfahren liefert, im Gegensatz zu dem oben beschriebenen, negative Bilder. Wir haben dasselbe auch auf das von uns dargestellte carbazoldiazosulfonsaure Natrium angewendet und dabei ganz überraschend günstige Resultate erzielt. Die mit einer Mischung von Naphtolalkali und diazosulfonsaurem Salz präparirten Papiere erreichen an Empfindlichkeit wohl die meisten direct copirenden Papiere und bleiben lange haltbar; doch bedürfen sie nach längerem Liegen einer Auffrischung durch sehr verdünnte Natronlauge.

Ein Jahr später als Feer haben sich Green, Cross und Bevan[1]) ein unserem ersterwähnten, ähnliches Positivverfahren patentiren lassen, welches darauf beruht, dass die Diazoverbindungen des Primulins resp. der Thioamidbasen, durch Licht derart zersetzt werden, dass sie mit Aminen oder Phenolen nicht mehr zu kuppeln vermögen.

Andresen[2]) hat eine kritische Nachprüfung dieser Verfahren unternommen und nach eingehender Untersuchung die Diazoverbindungen der beiden Naphtylamine für den gleichen Zweck empfohlen; zugleich gelang es ihm, darzuthun, dass die Wirkung des Lichtes auf Diazoverbindungen in ihrem chemischen Effect derjenigen der Wärme entspricht und sich also durch die folgende Gleichung ausdrücken lässt:

$$R.N:NCl + H_2O = R.OH + N_2 + HCl.$$

Aber immer noch haften dem Diazotypprocess verschiedene Mängel an, die seiner allgemeineren Anwendbarkeit im Wege stehen. So zeigen die erzielbaren Bilder nur wenig gefällige Töne, und die Reinheit der Weissen lässt meist viel zu wünschen übrig; aber der Hauptfehler liegt darin, dass die gebrauchsfertigen Papiere resp. die Lösungen der lichtempfindlichen Diazoverbindungen nur ganz kurze Zeit haltbar sind und dieselben deshalb stets kurz vor der Verwendung erst bereitet werden müssen.

Die Anwendung des Diazocarbazols bedeutet nun insofern einen Fortschritt, als den mit ihm hergestellten Bildern die oben angeführten Mängel nicht zukommen, indem unter den erzielbaren Tönen einige recht gut allgemeiner Anwendung fähig sind, und auch die Weissen nahezu rein erscheinen. Zu diesen mehr zufälligen Ver-

[1]) D. R.-P. No. 56606 Kl. 57 [1890].
[2]) Photograph. Correspondenz [1895].

besserungen kommt nun noch die prinzipielle, dass wir statt des reinen Diazoniumsalzes dessen sehr beständige Doppelsalze mit Metallchloriden verwendeten. Unter diesen erwies sich das Chlorzinkdoppelsalz als besonders geeignet, weil es sich, im Dunkeln aufbewahrt, monatelang unverändert erhalten lässt, in Wasser leicht löslich ist und dieselbe Lichtempfindlichkeit besitzt wie die freie Diazoverbindung. Die letztere Eigenschaft macht es auch theoretisch interessant, da sie den grundsätzlichen Unterschied zwischen Wärme- und Licht-Wirkung bei einer in demselben Sinne verlaufenden chemischen Reaction beweist. Nicht minder haltbar als das Chlorzinkdoppelsalz ist das carbazoldiazosulfonsaure Natrium

Nachdem wir in dem Diazocarbazol eine lichtempfindliche Diazoverbindung von so erheblich günstigeren Eigenschaften für den Diazotypprocess gefunden hatten, als dies bisher der Fall gewesen war, schien es uns von hohem Interesse, vergleichende Versuche über die Lichtempfindlichkeit der verschiedenartigsten Diazoverbindungen anzustellen, um die Gesetzmässigkeiten aufzufinden, die bei diesen photochemischen Processen obwalten. Zu diesem Zweck arbeiteten wir die folgende Methode aus, die bei Anwendung eines einfachen Apparates selbst ziemlich weitgehenden Anforderungen entspricht:

Aequimolekulare Lösungen der zu vergleichenden Diazoverbindungen werden im Dunkeln mit einem Pinsel nebeneinander in circa 2 Centimeter breiten Streifen auf ein Band photographischen Rohpapiers aufgetragen und nach dem Trocknen auf diesem felderweise belichtet. Man erreicht Letzteres, indem man das Band zwischen zwei an der Innenseite mit schwarzem Papier beklebte Glasplatten legt und dann allmählich in gleichen Zeitintervallen, welche sich nach der Natur der Diazoverbindungen und der jeweiligen Lichtstärke richten müssen, dazwischen hervor an das Licht zieht. Auf diese Weise werden immer neue Felder des Bandes dem Lichte ausgesetzt, während die schon vorher exponirten im Lichte verbleiben. Dadurch wird jedes Feld um einen constanten Zeitraum länger belichtet, als das unmittelbar darauf folgende. Sobald sich der Ton einiger aufeinanderfolgender Felder nicht mehr ändert, wird das Band aus den Platten herausgenommen und der Länge nach in die einzelnen Streifen zerschnitten, welche die Vergleichssubstanzen tragen, worauf ein jeder Streifen rasch in geeignetem Bade mit demjenigen Phenol oder Amin gekuppelt wird, mit dem es den intensivsten und unlöslichsten Farbstoff giebt. Ist der Farbstoff löslich, so sättigt man das Bad mit Kochsalz und wäscht auch nachher, statt mit reinem Wasser, mit concentrirter Kochsalzlösung aus.

Nach dem Entwickeln zeigt nun jeder Streifen eine vom nichtbelichteten zum belichteten Ende stufenweise abnehmende Färbung, die von einem bestimmten Feld an ganz oder nahezu ganz ver-

schwindet. Hier liegt der Punkt der völligen Zersetzung der Diazoverbindung, den wir der Beurtheilung unserer Resultate zu Grunde legten und der in unseren Tabellen durch »Zahl der unterscheidbaren Felder« näher bestimmt ist.

Wir fassen nun im Folgenden das Ergebniss unserer Versuchsreihen kurz zusammen, während wir die Tabellen selbst im experimentellen Theile folgen lassen — nur sei noch besonders darauf hingewiesen, dass wir es durch Verwendung aequimolokularer Diazoniumsalzlösungen erreichten, dass auf gleichen Papierflächen stets gleich viele Diazogruppen belichtet wurden:

Unser erstes Ziel war, den Einfluss von Substituenten auf die Lichtempfindlichkeit des Diazobenzolchlorides zu studiren. Zu diesem Zwecke wurde

1. der Einfluss verschiedener Substituenten in gleicher Stellung in Benzolkern,

2. der Einfluss gleicher Substituenten in verschiedener Stellung in Benzolkern untersucht.

Die Versuchsreihe 1 ergab, dass bei parasubstituirtem Diazobenzolchlorid die Lichtempfindlichkeit durch negative Substituenten erhöht wird. Das Chlor verhält sich hierbei wie ein positiver Substituent — eine Beobachtung, die bei aromatischen Derivaten häufig gemacht wurde[1]).

Die Versuchsreihe 2 ergab, dass a) die negative Nitrogruppe, welche an und für sich die Empfindlichkeit verstärkt, von der Orthostellung aus am intensivsten und etwas weniger intensiv von der Parastellung aus wirkt, während ihre Wirkung aus der Metastellung weit hinter beiden zurückbleibt.

b) Die positive Methylgruppe wirkt in analoger Weise, jedoch schwächend auf die Lichtempfindlichkeit, und zwar am intensivsten von der Ortho- und Para-Stellung aus, während die Metaverbindung am raschesten zersetzt wird.

In beiden Fällen tritt wieder die Verwandtschaft, welche gegenüber den Metaverbindungen zwischen Ortho- und Para-Verbindungen herrscht, deutlich zu Tage.

Für das merkwürdige optische Verhalten der drei Nitrodiazobenzolchloride lässt sich ein ganz analoger Fall anführen. Bekanntermaassen zeigt sich nämlich bei den drei Nitranilinen, dass durch den Einfluss einer Nitrogruppe die Basicität der Amidogruppe von der Orthostellung aus am meisten, weniger von der Parastellung und am wenigsten von der Metastellung aus geschwächt wird; denn wenn man gleiche Mengen der drei Nitranilinchlorhydrate mit gleichen Mengen Wasser

[1]) Kehrmann, diese Berichte 33, 3066 [1900].

kurze Zeit kocht und hierauf bei gleicher Temperatur eindampft, so werden von:

Ortho-Nitranilinchlorhydrat	. . .	63.8 pCt.
Para- »	. . .	13.1 »
Meta- »	. . .	3.4 »

in Salzsäure und Base gespalten.

3. Die nächsten Versuche beschäftigten sich mit dem Studium des Einflusses verschiedener Kerne auf die Lichtempfindlichkeit der Diazogruppe. Hierbei ergab sich als allgemeine Regel, dass die Lichtempfindlichkeit der diazotirten Amine mit der Zahl der in den Kernen enthaltenen Atome wächst.

4. Bezüglich der relativen Lichtempfindlichkeit von Diazo- und Tetrazo-Verbindungen fanden wir: bei Diazo- und Tetrazo-Verbindungen desselben Kerns — vorausgesetzt, dass in Letzteren die Diazogruppen symmetrisch vertheilt sind und dass in der mit ihr verglichenen Diazoverbindung die Diazogruppe an einer derselben beiden Stellungen steht — werden in gleichen Zeiten gleich viele Diazogruppen zerstört.

Wie wir schon in der Einleitung zu dieser Arbeit bemerkt haben, bildeten Studien am Carbazol den Ausgangspunkt für unsere Untersuchungen. Wir hatten diese Studien unternommen, weil uns besonders die Mononitro- und Monoamido-Derivate des Carbazols unvollständig untersucht zu sein schienen — wohl in Folge der Schwierigkeiten, welche sich dem Arbeiten mit dieser Substanz entgegenstellen.

Mazzara[1]) hat zur Darstellung eines Mononitrocarbazols, das er durch Reduction auch in das Amin überführte, den Umweg über die Benzoylverbindung eingeschlagen, doch ist die Darstellung grösserer Quantitäten der Verbindung nach dieser Methode mit Schwierigkeiten verbunden. Wir versuchten deshalb die directe Nitrierung des Carbazols.

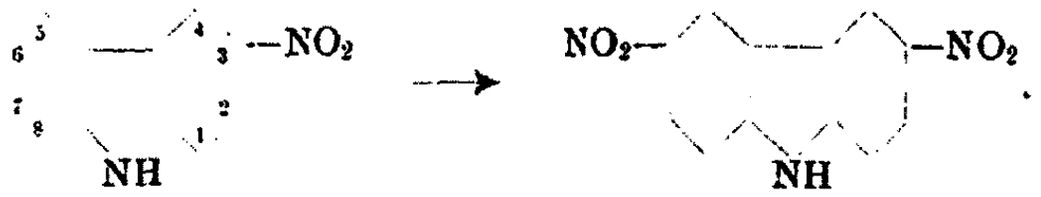
Es ist uns gelungen, zwei Wege zu finden, die uns mit durchaus befriedigenden Ausbeuten zum Ziele führten. Der erste beruht auf der Nitrirung des Carbazols durch gasförmige, salpetrige Säure, wobei Nitroso-3-Nitrocarbazol gebildet wird. Dieses lässt sich — am besten durch Kochen mit Amylalkohol — glatt in das 3-Nitrocarbazol überführen und durch Zinn und verdünnte Salzsäure unter Abspaltung der Nitrosogruppe als Ammoniak zu 3-Amidocarbazol reduciren.

Nach mancherlei vergeblichen Bemühungen gelang es uns, dasselbe Nitrocarbazol auch durch Nitriren mit Salpetersäure in Eisessiglösung zu gewinnen, wobei sich die Bedingungen, die bei der Dar-

[1]) Diese Berichte **24**, 278 [1891].

stellung von Dinitrocarbazol[1]) eingehalten werden müssen, auch für die Mononitroverbindung als günstig erwiesen; doch wurde diese Methode schon im Jahre 1896 von Votočka[2]) beschrieben. Wir gelangten leider erst nach Beendigung unserer Versuche zur Kenntniss dieser Arbeit und können uns deshalb hier darauf beschränken, die Richtigkeit von Votočka's Angaben zu bestätigen.

Dass das von uns dargestellte Nitrosonitrocarbazol wirklich Nitroso-3-nitrocarbazol ist, folgt daraus, dass es sich durch weitere Nitrirung in 3.6-Dinitro- resp. Diamido-Carbazol überführen lässt, für welches Täuber[3]) die Constitution auf synthetischem Wege festgestellt hat. Letztere Beziehung ergiebt sich klar aus den beistehenden Formeln:



Von dem 3-Amidocarbazol ausgehend, haben wir, wie dies unsere oben skizzirten, photochemischen Versuche mit sich brachten, das Diazocarbazol in seinen Reactionen und Verbindungen eingehend studirt und u. a. auch das 3-Oxycarbazol dargestellt. Bezüglich der Einzelheiten hierfür verweisen wir jedoch auf den experimentellen Theil.

Experimenteller Theil.

Herstellung photographischer Copien.

Nachdem wir das Princip unseres Verfahrens schon in der Einleitung erörtert haben, seien hier nur zwei Vorschriften für die Herstellung von Bildern mit hübschen, braunen, sehr haltbaren Tönen gegeben, und zwar einerseits eine solche für das Copiren von Diapositiven mittels des Chlorzinkdoppelsalzes des Diazocarbazolchlorids und andererseits eine solche für das Copiren von Negativen mittels des carbazoldiazosulfonsauren Natriums, welche beide zu positiven Bildern führen.

Verfahren für Diapositive: Gut geleimtes und mit Formaldehyd gehärtetes photographisches Rohpapier wird im Dunkeln auf der einen Seite gleichmässig mit einer 2-procentigen Lösung des Chlorzinkdoppelsalzes bedeckt — indem man es auf dieser Lösung schwimmen lässt — und dann getrocknet. Nun wird es unter dem Diapositiv so lange belichtet, bis die entsprechende Zeichnung auch in den dunkleren Parthien hellbläulich auf gelbem Grunde erscheint, dann durch

[1]) Diese Berichte 25, 128 [1892]. D. R. P. 46438 v. 23. August 1888.
[2]) Rozpravy ceské Akademie V, Kl. II. Nr. 22.
[3]) Diese Berichte 25, 128 [1892].

Baden in 1-procentiger, schwach alkalischer α-Naphtollösung entwickelt und fixirt. Man erhält so ein orangegelbes Bild, das nach einem zweiten Bade in verdünnter Essigsäure einen schönen braunen Ton annimmt.

Zieht man die fertige Copie anstatt durch alkalische α-Naphtollösung durch verdünnte Natronlauge, so kuppelt das durch das Licht gebildete Oxycarbazol mit dem unveränderten Diazosalz, und man erhält ein violetrothes negatives Bild, doch ist das Bild in den Tönen sehr flau und in den Weissen wenig rein.

Verwendet man statt α-Naphtol, β-Naphtol oder Phloroglucin oder Resorcin oder m-Toluylendiamin, so erhält man, statt der braunen, dunkelrothe, violette, gelbbraune oder braunviolette Töne.

Verfahren für Negative: Das Papier wird in gleicher Weise mit einer Lösung von 2 g carbazoldiazosulfonsaurem Natrium, 2 g α-Naphtol und der eben nöthigen Menge Natronlauge in 100 ccm Wasser präparirt, getrocknet und unter dem Negativ belichtet. Tritt das Bild auf dem gelben Papier mit braunrother Farbe hinreichend scharf hervor, so wird es durch Waschen mit heissem Wasser, sehr verdünnter Natronlauge, kaltem Wasser, verdünnter Essigsäure und nochmals kaltem Wasser mit braunem Tone fixirt.

Dieser Process beruht offenbar auf einer durch das Licht herbeigeführten Umlagerung des carbazoldiazosulfonsauren Salzes $R.N:N.SO_3Na$ in diazocarbazolsulfonsaures Salz $\left(R\begin{cases}SO_3Na\\N:N.ONa\end{cases}\right)$, welches in statu nascendi mit dem vorhandenen Phenol kuppelt.

Da das diazosulfonsaure Salz für sich allein auch schon lichtempfindlich ist, so ist die Bedingung für gute Bilder, dass die Componente leicht und rasch kuppelt; anderenfalls wird das Salz zersetzt, ehe es Zeit findet, den Farbstoff zu bilden. Solche leicht kuppelnde Componenten sind ausser dem α-Naphtol u. a. das β-Naphtol (roth), die β-Naphtolsulfosäuren 2:6 u. 1:4 (violett), die β-Naphtoldisulfosäure 2:3:6 (R-Salz, blauviolett) und das m-Toluylendiamin (schön braun, die präparirten Papiere sind nicht haltbar).

Merkwürdigerweise kuppeln dagegen schlecht: die β-Naphtolsulfosäure 2:8, die β-Naphtoldisulfosäure 2:6:8, die β-Naphtylamindisulfosäure, Amidonaphtolsulfosäure und die Naphtylamine.

Die Farbe der Töne ist nicht allein durch die Art der Componente bedingt, sondern auch durch deren Quantität, sowie die Concentration des Alkalis und die Art der Leimung des Papiers[1]); sie lässt sich nach der Fixirung durch Einlegen der Bilder in verdünnte Kaliumdichromatlösung, Ferrichloridlösung oder Kupfersulfatlösung modificiren.

[1]) Unsere Papiere wurden mit 5-procentiger Gelatinelösung geleimt und mit 5-procentiger Formaldehydlösung gehärtet.

Die fertigen Farben selbst sind jedoch durchaus lichtbeständig; so haben wir Bilder schon über 1 Jahr am Licht aufbewahrt, ohne eine Veränderung constatiren zu können[1]).

Vergleichende Versuche über die Lichtempfindlichkeit von Diazoverbindungen.

Alle Versuche wurden im Freien bei Temperaturen unter 0° ausgeführt.

1. Einfluss verschiedener Substituenten in gleicher Stellung auf die Lichtempfindlichkeit des Diazobenzolchlorids.

1/10-normale Lösung des Diazochlorids von	In 100ccm Wasser gelöstes Amin g	Einheit der Belichtungsdauer Minuten	Gekuppelt mit	Zahl der unterscheidbaren Felder	Zur vollständigen Zersetzung erforderliche Zeit Minuten
p-Amidophenol (Chlorhydrat)	1.44	25	*β*-Naphtol	3	100
p-Nitranilin	1.38	»	»	4	125
p-Amidobenzolcarbonsäure	1.37	»	»	5	150
p-Chloranilin	1.27	»	*α*-Naphtylamin	6	175
p-Toluidin	1.07	»	*α*-Naphtol	6	175

(Die Versuche wurden im Januar bei zerstreutem Tageslicht ausgeführt.)

Von den angewandten Diazolösungen zersetzte sich bei Zimmertemperatur die *p*-Nitroverbindung am raschesten.

2. Einfluss gleicher Substituenten in verschiedener Stellung auf die Lichtempfindlichkeit von Diazoverbindungen.

1/10 normale Lösung des Diazochlorids von	In 100ccm Wasser gelöstes Amin g	Einheit der Belichtungsdauer Minuten	Gekuppelt mit	Zahl der unterscheidbaren Felder	Zur vollständigen Zersetzung erforderliche Zeit Minuten
a) Der Substituent ist negativ:					
o-Nitranilin	1.38	25	*β*-Naphtol	1	50
p- »	»	»	»	3	100
m- »	»	»	»	6	175
b) Der Substituent ist positiv:					
m Toluidin	1.07	25	*α*-Naphtol	4	125
o- »	»	»	»	7	200
p- »	»	»	»	7	200

(Die Versuche wurden im Januar bei zerstreutem Tageslicht ausgeführt.)

[1]) Die Bilder wurden von dem einen der Vff. (Otto Ruff) in der Sitzung vom 10. Juni der Gesellschaft vorgeführt.

Von den 3 Diazolösungen der Versuchsreihe a) zersetzte sich bei Zimmerwärme die Paraverbindung am schnellsten, von denen der Versuchsreihe b) die Metaverbindung.

Die Versuche, die sich mit den höher nitrirten Anilinen beschäftigen sollten, mussten wegen der schwierigen Diazotirbarkeit dieser Verbindungen unterbleiben.

3. Einfluss des Kerns auf die Lichtempfindlichkeit der Diazoverbindungen.

$^1/_{20}$-normale Lösung des Diazochlorids von	In 100 ccm Wasser gelöstes Amin g	Einheit der Belichtungsdauer Minuten	Gekuppelt mit	Zahl der unterscheidbaren Felder	Zur vollständigen Zersetzung erforderliche Zeit Minuten
		I.			
p-Toluidin . . .	0.53	15	*β*-Naphtol	8	135
Amidofluoren [1]) .	1.09 (Diazoniumchlorid)	»	»	2	45
3-Amidocarbazol . .	0.91	»	»	1	30
» (als Diazoniumchlorzinkdoppelsalz)	1.83	»	»	1	30
	(Bei zerstreutem Licht, Ende Januar)				
		II.			
3-Amidocarbazol . .	0.91	$1^1/_2$	*β*-Naphtol	4	$7^1/_2$
» (als Diazoniumchlorzinkdoppelsalz)	1.83	»	»	3	6
β-Naphtylamin . .	0.71	»	»	7	12
Amidofluoren . .	1.09 (wie oben)	»	»	4	$7^1/_2$
	(Bei schwachem Sonnenlicht, Anfangs Februar)				

Das Zinkdoppelsalz des Carbazoldiazoniumchlorids erweist sich daher als besonders lichtempfindlich.

Der aus diesen Tabellen gefolgerte Satz erfordert noch eine Nachprüfung mit den Diazoverbindungen vieler anderer Kerne und wird wohl erst dann in eine präcisere Form gekleidet werden können[2]). Vorläufig musste diese Zusammenstellung genügen, da andere Verbindungen, wie z. B. Amidopyridin, ausserordentlich schwierig zugänglich sind, während Amidochinolin nur in Schwefelsäurehydrat löslich ist und die entstandene Diazoverbindung beim Verdünnen mit Wasser zerfällt.

---

[1]) Das Diazoniumsalz des Amidofluorens verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Diels.

[2]) Siehe auch Tabelle 4 III.

Bei dem grossen Interesse, das wir dem Diazocarbazol entgegenbrachten, wäre ein Vergleich mit den entsprechenden Verbindungen des Fluorens, des Diphenylenoxyds und des Diphenylensulfids von Interesse gewesen, um den Einfluss des Kernkohlenstoffatoms, des Sauerstoff- resp. Schwefel-Atoms auf die Lichtempfindlichkeit zu studiren. Leider stand mir nur ein isomeres Amidofluoren zur Verfügung, während in der Literatur die entsprechenden Derivate der anderen beiden Substanzen überhaupt fehlen [1]).

4. Vergleichende Versuche über die Lichtempfindlichkeit von Diazo- und Tetrazo-Verbindungen.

$^1/_{20}$-normale Lösung des Diazochlorids von	In 100 ccm Wasser gelöstes Amin g	Einheit der Belichtungsdauer Minuten	Gekuppelt mit	Zahl der unterscheidbaren Felder	Zur vollständigen Zersetzung erforderliche Zeit Minuten
		I.			
Monoamidocarbazol .	0.91	2	β-Naphtol	2	6
Diamidocarbazol . .	0.98	2	»	4	10
	(Bei Sonnenlicht, Mitte Februar)				
		II.			
$^1/_{40}$-normale Lösg. v. *p*-Amidodiphenyl .	0.46	3	β-Naphtol	7	24
$^1/_{20}$-normale Lösg. v. Benzidin	1.02	3	»	7	24
	(Bei halbbedecktem Licht, Ende Februar)				
		III.			
$^1/_{40}$-normale Lösg. v. Carbazoldiazochloridchlorzinksalz .	0 91	1	β-Naphtol	8	9
$^1/_{80}$-normale Lösg. v. Benzidin	0.23	1	»	8	9
	(Bei halbbedecktem Licht, Ende Februar)				

Unsere Versuche bezüglich der relativen Lichtempfindlichkeit der Diazoverbindungen mit besonderer Berücksichtigung der einzelnen Spectralfarben werden fortgesetzt.

Nitrirung von Carbazol. Nitroso-3-nitrocarbazol.

In einen Brei von 100 g Carbazol mit 500 g Eisessig wird ein kräftiger Strom gasförmiger salpetriger Säure eingeleitet; dabei löst sich das Carbazol rasch mit brauner Farbe, und es erfolgt, wenn während des weiteren Einleitens durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser die Temperatur auf 55—60° festgehalten wird, nach

[1]) Diese Berichte 19, 2991 [1886]; 20, 1247 [1887]; Ann. d. Chem. 159, 214; 264, 192.

kurzer Zeit eine plötzliche Ausscheidung des gelben Nitrosonitrocarbazols; gleichzeitig hört auch die Absorption der salpetrigen Säure auf. Das Product wird nach ca. 3 Minuten abfiltrirt, gut abgepresst, mit Eisessig gewaschen und ist dann nahezu rein. Zur völligen Reinigung wird es aus Alkohol umkrystallisirt, dies ist aber nicht nöthig, wo es sich um die Gewinnung von 3-Amidocarbazol handelt. Aus der Mutterlauge krystallisiren beim Stehen noch weitere kleine Mengen der Verbindung aus — weniger rein, die bei der Reduction dasselbe Amidocarbazol geben. Ausbeute 96 g.

Die salpetrige Säure wird aus Salpetersäure und Stärke am besten so hergestellt, dass man die Stärke in trocknem Kolben auf dem Sandbade vorwärmt, bis ein zufliessender Tropfen Salpetersäure sofort zerlegt wird und dann im Weiteren die Salpetersäure tropfenweise zufliessen lässt. Sie wird durch schwache Kühlung von dem grösseren Theil der mitgerissenen Salpetersäure befreit. — Alle Salpetersäure darf durch stärkere Kühlung nicht zurückgehalten werden, da eine kleine Menge zur Einleitung und Unterhaltung der Reaction nöthig ist. Bei vollständiger Abwesenheit von Salpetersäure bleibt die Reaction, wie wir uns überzeugt haben, fast ganz bei der Bildung des längst bekannten Nitrosocarbazols stehen. Es findet diese Erfahrung ihre Erklärung in der in Störmer's Arbeit[1]) ausgesprochenen Ansicht, dass die Nitrirung von secundären Aminen mit salpetriger Säure in folgenden 2 Phasen verlaufe:

$$C_{12}H_8 > N.H + NO_2.O.NO = C_{12}H_8 > N.NO + HNO_3$$
$$C_{12}H_8 > N.NO + NO_2.OH = C_{12}H_7(NO_2) > N.NO + H_2O.$$

Ein kleiner Ueberschuss von Salpetersäure ist nothwendig, weil infolge secundärer Reactionen stets etwas verschwindet.

Das Nitroso-3-nitrocarbazol, $C_{12}H_7N_3O_3$, schmilzt unter Zersetzung bei 164° (corr. 166.5°), krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nädelchen, ist leicht löslich in heissem Essigester, löslich in Chloroform, schwer löslich in Ligroïn. In Eisessig und besonders in Amylalkohol löst es sich beim Erwärmen unter Zersetzung. Die Liebermann'sche Nitrosoreaction kann an ihm nicht beobachtet werden, da es sich in concentrirter Schwefelsäure unter Stickoxydentwickelung mit rother Farbe löst, welche bald einer Grünfärbung Platz macht.

0.2472 g Sbst.: 0.5448 g CO_2, 0.0703 g H_2O[2]). — 0.1576 g Sbst.: 23.1 ccm N (15°, 766 mm).

$C_{12}H_7N_3O_3$. Ber. C 59.75, H 2.90, N 17.42.
Gef. » 59.85, » 3.15, » 17.39.

[1]) Diese Berichte 31, 2525 [1898].

[2]) Die Verbrennung ist mit der nöthigen Vorsicht auszuführen, da die Substanz beim Schmelzen Stickoxyd entwickelt.

Votoćka[1]) hat seinen Angaben zufolge vergeblich versucht, diese Verbindung zu isoliren, und hat sich darauf beschränkt, das Reactionsproduct von Carbazol, Amylnitrit und einer überschüssigen Menge Salpetersäure mit alkoholischem Kali zu behandeln und so die eventuell in ihm enthaltene Nitronitrosoverbindung in Nitroverbindung überzuführen.

Abspaltung der Nitrosogruppe. 5 g Nitrosonitrocarbazol werden mit der 10-fachen Menge Amylalkohol ½ Stunde am Rückflusskühler gekocht; aus der auf ein Drittel eingeengten Lösung krystallisiren beim Erkalten 2.5 g 3-Nitrocarbazol. Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man noch weitere 1.8 g. Wir fanden für das so hergestellte 3-Nitrocarbazol den Schmelzpunkt 205° (corr. 208.5°). Es krystallisirt in kurzen, rothbraunen, warzenförmig vereinten Krystallen, die sich durch starken Glanz auszeichnen. Es löst sich, ausser in Amylalkohol, auch in Eisessig, weniger in gewöhnlichem Alkohol. Seinen Eigenschaften und seinem Schmelzpunkt zufolge ist es identisch mit den von Mazzara und Votočka beschriebenen Verbindungen, für welche genannte Autoren den Schmelzpunkt zu 209° resp. zu 210° angeben.

0.3204 g Sbst.: 0.7938 g CO_2, 0.1108 g H_2O. — 0.1744 g Sbst.: 20.5 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{19}H_8N_2O_2$. Ber. C 67.58, H 3.84, N 13.20.
Gef. » 67.93, » 3.77, » 13.21.

3-Amidocarbazol.

Die Reduction des Nitroso-3-nitrocarbazols geht mit Zinnchlorür und verdünnter Salzsäure beim Kochen leicht von statten und liefert ein Gemenge von Stanno- und Stanni-Doppelsalz des salzsauren 3-Amidocarbazols.

Das salzsaure 3-Amidocarbazol selbst erhält man aus dem Doppelsalz durch Fällen von dessen Lösung mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats im Vacuum an einem vor Licht geschützten Orte als weisses, krystallinisches Pulver, welches zur Analyse bei 140° getrocknet wurde.

0.1943 g Sbst.: 0.1283 g AgCl.

$C_{12}H_{10}N_2.HCl$. Ber. Cl 16.82. Gef. Cl 16.34.

Das Salz ist sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser und unlöslich in concentrirter Salzsäure.

Seine Lösung färbt Lignin substanz intensiv roth, sodass es an Stelle von Phloroglucin und Salzsäure zum Nachweis von Holz im Papier mit Vortheil verwendet werden kann.

Das Salz und seine Lösungen werden durch Tageslicht allmählich zersetzt.

[1]) loc. cit.

Bezüglich der freien Base, welche schon Mazzara (l. c.) beschrieben hat, haben wir zu bemerken, dass sie durch Umkrystallisiren aus frisch destillirtem Anilin und Waschen mit Aether leicht ganz rein zu erhalten ist und dann feine, schwach silberglänzende Nädelchen bildet, welche bei 240° sich schwarz färben und bei 254° (corr. 259°) unter Zersetzung schmelzen, während Mazzara diese Punkte zu 246° resp. 248°, Votoček mit 248° und 256° bestimmte.

0.2063 g Sbst.: 0.5977 g CO_2, 0.1035 g H_2O. — 0.1664 g Sbst.: 12.6 ccm N (12°, 752 mm.)

$C_{12}H_{10}N_2$. Ber. C 79.12, H 5.49, N 15.38.
Gef. » 78.31, » 5.55, » 15.32.

3-Diazocarbazol.

Das 3-Diazocarbazol, welches bisher noch nicht näher untersucht wurde, haben wir für unsere speciellen Zwecke besonders eingehend untersucht. Zu seiner Darstellung werden 10 g 3-Amidocarbazol mit 50 g 12½-procentiger Salzsäure verrieben und mit Wasser auf 150 ccm gebracht; bei guter Kühlung werden dann unter beständigem Umrühren 3.75 g $NaNO_2$, gelöst in 20 ccm Wasser, allmählich zugesetzt. Von etwas ausgeschiedener, dunkelgrüner Substanz (0.5 g) filtrirt man ab und erhält so eine dunkelbraune Diazochloridlösung, die im Finstern mehrere Stunden haltbar ist, sich aber am Licht rasch zersetzt.

Carbazoldiazoniumchlorid-Metallchloriddoppelsalze erhält man durch Zugeben der Lösung eines zweiwerthigen Metallchlorids zu der stark sauren Diazochloridlösung. Dieselben sind durchweg krystallinisch und sehr lichtempfindlich. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren wurden das Quecksilbersalz und das Zinksalz rein erhalten, Letzteres dadurch, dass seine wässrige Lösung mit wenig Salzsäure gefällt wurde.

Das Quecksilbersalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich.

0.2732 g Sbst.: 0.2320 g AgCl, 0.1269 g HgS.

$C_{12}H_7NH.N:N.Cl,HgCl_2$. Ber. Cl 21.28, Hg 39.92.
Gef. » 21.01, » 40.04.

Farbstoffe. Das in der üblichen Weise dargestellte Diazoamidocarbazol ist dunkelroth und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

Durch Kuppeln mit *m*-Toluylendiamin in essigsaurer Lösung erhält man das Acetat des Carbazolazo-*m*-toluylendiamins, welches aus Alkohol in kantharidenglänzenden Körnchen erhalten wird.

0.1534 g Sbst.: 25.3 ccm N (24°, 762 mm).

$C_{21}H_{21}N_5O_2$. Ber. N 18.69. Gef. N 18.70.

Dieser Farbstoff färbt Wolle violet und zieht wie die folgenden substantiv auch auf Baumwolle. Die Flotte lässt sich völlig erschöpfen.

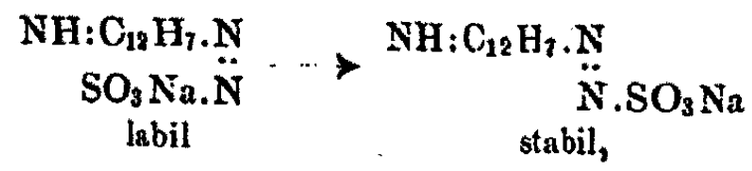
Die mit den Naphtolen gekuppelten, braunen bis violetten Farbstoffe sind unlöslich und werden auf der Faser entwickelt. Diejenigen mit *m*-Kresol und Resorcin sind löslich und geben gelbe bis orange Färbungen. Wir haben als Componenten auch verschiedene Sulfosäuren und Salicylsäure verwendet, konnten jedoch nirgends besonders lebhafte Nuancen finden.

Verhalten der Diazoverbindung gegen Alkalien. Auf Zusatz von starker Natronlauge färbt sich die Diazolösung unter Ausscheidung öliger Tröpfchen roth, die bald einem voluminösen, aus büschelförmig vereinten, rothen Nadeln bestehenden Niederschlag Platz machen. Dieselben lassen sich abfiltriren und trocknen; doch ist die neue Verbindung sehr lichtempfindlich und wird durch Tageslicht binnen wenigen Secunden zersetzt, im Dunkeln etwas langsamer; beim Reiben oder Schlagen explodirt sie, und bei Versuchen, sie in Alkohol oder Aether zu lösen, zersetzt sie sich gleichfalls. Die Analysen gaben uns deshalb über ihre Zusammensetzung keinen Aufschluss; doch schliessen wir daraus, dass sie aschefrei ist und sich durch Säuren wenigsten theilweise wieder in die Diazoverbindung überführen lässt, dass hier die freie Diazobase vorliegt.

Unter den Salzen der 3-Diazocarbazols erwähnen wir der Merkwürdigkeit halber das unlösliche, orangegelbe Chromat, welches sich ohne wesentliche Zersetzung trocknen lässt, beim Reiben oder Schlagen aber plötzlich entzündet, wobei sich das sogenannte »theeblättrige Chromoxyd« bildet, welches infolge der Heftigkeit der Reaction in die Luft getrieben wird.

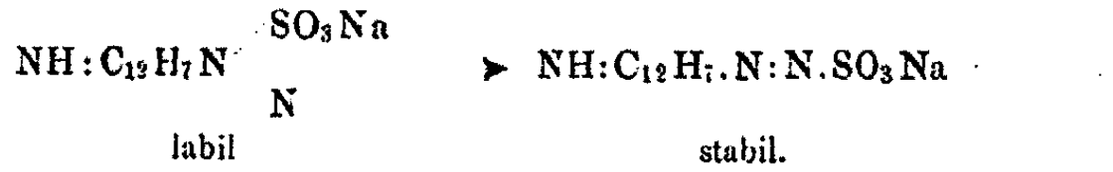
Carbazoldiazosulfosaures Natrium. Versetzt man bei 0° eine neutrale Lösung der Diazoverbindung mit überschüssiger und mit Natriumcarbonat gesättigter Natriumsulfitlösung, so scheidet sich momentan ein orangegelber, auch in der Kälte sehr unbeständiger Körper aus, der beim Erwärmen zu einem dunkeln Oel zusammenfällt, das sich beim Kochen in der Flüssigkeit wieder vollkommen löst. Beim Erkalten krystallisirt aus dieser Lösung nach einiger Zeit das gelbe carbazoldiazosulfonsaure Natrium, welches bei unserem zweiten Diazotypprocess Verwendung findet.

Dieses Salz tritt offenbar zuerst in der labilen Modification auf und geht beim Kochen in die stabile Form über, ein Vorgang, der bei ähnlich constituirten Salzen häufig beobachtet wurde und nach Hantzsch[1]) folgendermaassen formulirt werden müsste:



[1]) Diese Berichte 27, 1702 [1894].

während er nach Blomstrand-Strecker[1]) durch folgende Symbole ausgedrückt würde:



labil stabil.

Es lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren.

0.1819 g Sbst.: 0.1439 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_9N_3SO_3Na$. Ber. SO_3 26.94. Gef. SO_3 27.17.

Setzt man, ehe das Natriumsalz auszukrystallisiren beginnt, der Lösung Ammoniumsulfat zu, so erhält man das noch schwerer lösliche, gleichfalls gelbe Ammoniumsalz.

0.1476 g Sbst.: 24.8 ccm N (13.5°, 761 mm).

$C_{12}H_{12}N_4SO_3$. Ber. N 19.20. Gef. N 19.93.

In der Absicht, das Carbazol-3-hydrazin darzustellen, versuchten wir die Reduction der Diazoverbindung ebenso wie die des eben besprochenen Natriumsalzes nach mancherlei Methoden und gelangten schliesslich in folgender Weise zum

carbazol-3-hydrazinosulfosauren Natrium.

2.5 g carbazoldiazosulfosaures Natrium werden mit 75 ccm Wasser und 30 g dreiprocentigem Natriumamalgam bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur so lange geschüttelt, bis das ausgeschiedene Quecksilber pulverig geworden ist. Hierauf lässt man noch mehrere Stunden lang stehen und giesst von dem Quecksilber die rothe Lösung mitsammt dem ausgeschiedenen Salze ab. Letzteres enthält das in Wasser wenig, in Alkohol unlösliche carbazol-3-hydrazinosulfosaure Natrium. Man bringt es durch Auskochen mit wenig Wasser in Lösung und erhält es dann beim Erkalten in Form gelb gefärbter, unscheinbarer Krystalle. Aus der Mutterlauge lässt sich durch Aussalzen mit Natriumsulfat noch eine weitere Krystallisation erzielen.

0.1152 g Sbst.: 0.0905 g $BaSO_4$. — 0.1507 g Sbst.: 17.8 ccm N (12°, 767 mm).

$C_{12}H_{10}N_3SO_3Na$. Ber. N 14.03, SO_3 26.75.
Gef. » 13.90, » 26.98.

Das Salz reducirt Fehling'sche Lösung beim Kochen, während das diazosulfonsaure Salz diese wohl tiefroth färbt, aber selbst beim Kochen kein Kupferoxydul abscheidet.

Die Isolirung des Hydrazins aus diesem Salz ist uns in keiner Weise gelungen, weil dieses bei Behandlung mit Säuren schon bei 0° derart tiefgreifende Zersetzung erleidet, dass an den Reactionsproducten keine reducirenden Eigenschaften mehr wahrzunehmen sind.

[1]) Diese Berichte 10, 1537 [1877]; 29, Ref. 93, 738 [1896]; E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 100.

Aus den rothbraunen Zersetzungsproducten lässt sich durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, neben dem Zinndoppelsalz des 3-Amidocarbazolchlorhydrats, auch dasjenige des 3.6-Diamidocarbazolchlorhydrats isoliren, welches sich durch seine charakteristische rosarothe Farbe leicht zu erkennen giebt. Es findet also unter der Einwirkung der Salzsäure wahrscheinlich eine Umlagerung des primär gebildeten Hydrazins in das Diamin statt, wie dies auch schon bei anderen Hydrazinen beobachtet worden ist.

3-Oxycarbazol.

Die Abspaltung des Stickstoffs aus dem 3-Diazocarbazol durch Erhitzen seiner Lösung verläuft in sehr complicirter Reaction, wie immer man auch diese Operation durchführen mag. Das Hauptproduct sind dunkelgrünbraune Massen verschiedener amorpher Verbindungen, aus denen wir ein krystallisirtes Product nicht isoliren konnten, wiewohl sich durch Reduction mit Zinn und Salzsäure theilweise 3-Amidocarbazol regeneriren liess. Aus dem heissen Filtrat davon scheidet sich beim Abkühlen eine geringe Menge (10 pCt. der Theorie) kleiner, schwach gelblicher Nadeln ab, die durch Umkrystallisiren aus Xylol im Dunkeln, rein weiss erhalten werden. Sie schmelzen bei 255—256° (corr. 260—261°), bläuen sich rasch am Licht, sind schwer löslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Chloroform, Benzol und Xylol und leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigester und Eisessig. Die wasserlöslichen Alkalisalze ziehen unter Braunfärbung der Lösung aus der Luft begierig Sauerstoff an und reduciren dementsprechend belichtetes Chlorsilber.

0.1338 g Sbst.: 0.3850 g CO_2, 0.0612 g H_2O. — 0.2158 g Sbst.: 14.3 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{12}H_9NO$. Ber. C 78.69, H 4.91, N 7.65.
Gef. » 78.50, » 5.15, » 7.68.

Die Diacetylverbindung bildet farblose Nadeln und schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 113—114°.

0.1344 g Sbst.: 0.3538 g CO_2, 0.0682 g H_2O.

$C_{16}H_{13}NO_3$. Ber. C 71.90, H 4.86.
Gef. » 71.79, » 5.63.

Anhang.

Für unsere photochemischen Versuche wäre es von Interesse gewesen, ein Nitroamidoderivat des Carbazols zu untersuchen. Zu diesem Zwecke versuchten wir eine Nitrirung der Diacetyl- und Triacetyl-Verbindungen des 3-Amidocarbazols, welche wir im Folgenden beschreiben, während die Monoacetylverbindung bereits von Mazzara dargestellt wurde[1]).

[1]) l. c.

Triacetyl-3-amidocarbazol entsteht neben der Diacetylverbindung beim Erhitzen des Amins mit Essigsäureanhydrid während 8 Stunden auf 180°. Die Trennung der Beiden wird durch die geringere Löslichkeit des Ersteren in Aether ermöglicht. Es scheidet sich beim Verdampfen der ätherischen Lösung zuerst ab, während die Diacetylverbindung in der Mutterlauge bleibt und nach dem völligen Eindampfen dieser krystallisirt.

Die Triacetylverbindung bildet, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, farblose, centimeterlange Nadeln, welche bei 172° (corr. 174.5°) schmelzen.

0.1739 g Sbst.: 13.65 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{18}H_{16}N_2O_3$. Ber. N 9.03. Gef. N 9.03.

Unser Diacetyl-3-amidocarbazol besteht aus mikroskopisch kleinen Nadeln, die, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bei 197° (199.5° corr.) schmelzen — ein Schmelzpunkt, der zwischen dem der Monoacetyl- und Triacetyl-Verbindung liegt.

0.1064 g Sbst.: 9.6 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{16}H_{14}N_2O_2$. Ber. N 10.52. Gef. N 10.57.

Die Diacetylverbindung giebt mit salpetriger Säure ein leichtzersetzliches, hellgelbes, amorphes Nitrosamin, das sich schon unter 50° unter Stickoxydentwickelung zersetzt.

Wir lassen unentschieden, welche der beiden theoretisch möglichen Diacetylverbindungen hier vorliegt.

Eine Nitrirung ist uns nur bei Anwendung der Triacetylverbindung geglückt, und auch da nur bei Verwendung kleiner Substanzmengen. Wir erhielten ein Nitrodiacetyl-3-amidocarbazol, indem wir die Triacetylverbindung mit der berechneten Menge Salpetersäure in Eisessiglösung erst 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen liessen, dann auf 60° erwärmten und das Reactionsproduct in Wasser gossen. Es scheidet sich ein gelbes Oel ab, das alsbald zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet sie kleine gelbe Nadeln vom Schmp. 197° (corr. 199.5°).

0.1606 g Sbst.: 18.8 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{16}H_{13}N_3O_4$. Ber. N 13.50. Gef. N 13.46.

Eine weitere Untersuchung dieser Verbindung war uns nicht möglich, da die Ausbeuten an derselben zu gering und zu schwankend waren.

Das bei dieser Arbeit verwendete Carbazol verdanken wir dem Entgegenkommen des Hrn. Professor Krämer, dem wir auch an dieser Stelle dafür unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

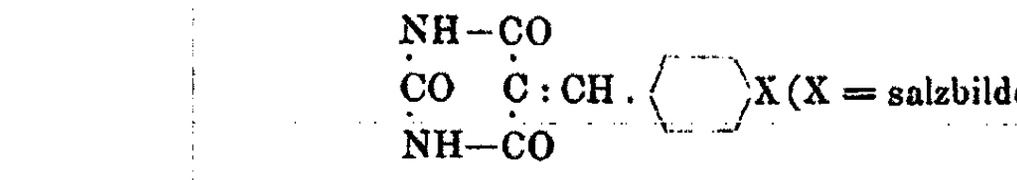
258. Arthur Weinschenk: Ueber Condensation von Barbitursäure mit aromatischen Aldehyden zu gefärbten Substanzen.

[Aus dem chemischen Laborat. des physikalischen Vereins in Frankfurt a/M.]

(Eingegangen am 20. Mai 1901.)

Eine am 11. Mai erschienene Abhandlung von M. Conrad und H. Reinbach[1]) über »Condensationen von Barbitursäure und Aldehyden« veranlasst mich zu einer kurzen Publication, da ich in letzter Zeit ebendahin zielende Versuche angestellt habe, und zwar dies im Anschluss an eine von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. Dr. Julius Tafel[2]) angegebene Modification der Michael'schen Methode zur Darstellung von Barbitursäure aus Harnstoff und Natriummalonsäureester. Während nun die Veröffentlichung eines Theiles meiner Arbeiten, bei welchen ich zu demselben Resultate wie die zuerst genannten Forscher gelangte, zwecklos geworden ist, möchte ich doch eine meiner einschlägigen Beobachtungen, welche mir wissenschaftliches Interesse zu bieten scheint, an dieser Stelle anführen.

Während Barbitursäure mit Benzaldehyd und orthosubstituirten, rein aromatischen Aldehyden sich zu farblosen Körpern condensirt, wie in der Arbeit von Conrad und Reinbach beim Benzaldehyd selbst, beim *o*-Nitrobenzaldehyd, *o*-Amidobenzaldehyd und Salicylaldehyd gezeigt wird, liefert dieselbe mit solchen aromatischen Aldehyden, welche in Parastellung eine salzbildende Gruppe enthalten, hübsch gelb bis orangeroth gefärbte Condensationsproducte. Als Belege dafür werde ich unten die mit *p*-Oxybenzaldehyd und *p*-Dimethylamidobenzaldehyd erhaltenen Körper beschreiben. Diese beiden besitzen die Constitution:



Das Interesse, welches diese Verbindungen besitzen, dürfte darin liegen, dass die an und für sich beachtenswerthe Färbung der von mir erhaltenen Körper wohl kaum anders gedeutet werden kann als mit der Annahme, dass dieselbe durch die Aethylenbildung zwischen dem Barbitursäure- und Aldehyd-Rest, in Gemeinschaft mit einer in

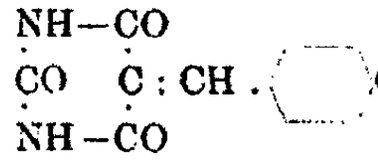
[1]) Diese Berichte 34, 1339 [1901].

[2]) Diese Berichte 33, 3363 [1900]. Siehe auch des Verfassers Würzburger Inauguraldissertation: »Ueber die elektrolytische Reduction einiger Oxypurine und Oxypyrimidine,« S. 43.

[3]) *p*-Oxybenzaldehyd liefert demnach ein echtes Benzalderivat im Gegensatz zum Salicylaldehyd, welcher nach Conrad und Reinbach sich mit 2 Molekülen Barbitursäure zur Salicylidenbisbarbitursäure, einem Phenylmethanderivat, vereinigt.

Parastellung befindlichen, salzbildenden Gruppe, hervorgebracht wird. Trotzdem die Eigenschaften dieser Producte dieselben nicht als Farbstoffe erscheinen lassen, glaube ich doch mit meiner Beobachtung einen Beitrag zur Kenntniss des chromophoren Charakters der Aethylenbindung geliefert zu haben.

p-Oxybenzalbarbitursäure.



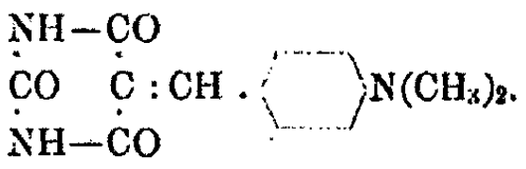
Gleiche Mol.-Gew. Barbitursäure und *p*-Oxybenzaldehyd wurden mit Alkohol oder Wasser einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Das Reactionsproduct hatte sich in kanariengelben, mikroskopischen Prismen (aus Alkohol) in nahezu quantitativer Ausbeute abgeschieden. Dasselbe wurde nach dem Waschen mit Alkohol und Aether mit warmem Wasser digerirt, warm abgesaugt und nach dem Trocknen direct analysirt.

0.2117 g Sbst.: 23.3 ccm N (19°, 754.5 mm).

$C_{11}H_8O_4N_2$. Ber. N 12.07. Gef. N 12.21.

Die Substanz, welche bei 300°, dem Siedepunkt der concentrirten Schwefelsäure, noch nicht geschmolzen war, ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich oder doch sehr schwer löslich. Beim Kochen mit verdünnter, sowie mit concentrirter Salzsäure zeigte sie keine sichtliche Veränderung. Beim vorsichtigen Zusatz nicht überschüssiger verdünnter Kalilauge geht die Substanz mit intensiv gelber Farbe in Lösung. Die Letztere zeigte sich in der Wärme stärker gefärbt als bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Einengen schied sich ein Kaliumsalz als pulvriger, rothgelber Niederschlag ab. Auf Zusatz überschüssiger verdünnter Kalilauge verschwindet indessen die ursprünglich gelbe Farbe allmählich beim Stehen, sehr schnell beim Erwärmen der alkalischen Lösung. Hierbei wird nämlich die Substanz in ihre farblosen Componenten, Barbitursäure und *p*-Oxybenzaldehyd, hydrolysirt. Die Erstere konnte deutlich durch die Violursäurereaction, der Letztere durch seinen Schmelzpunkt nachgewiesen werden.

p-Dimethylamidobenzalbarbitursäure.



Barbitursäure und *p*-Dimethylamidobenzaldehyd vom Schmp. 73° wurden in äquimolekularem Verhältniss mit Alkohol 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Condensationsproduct hatte sich in

guter Ausbeute in Form eines schön orangerothen Krystallpulvers abgeschieden. Zur Analyse wurde es genau wie die Hydroxylverbindung behandelt.

0.1168 g Sbst.: 17 ccm N (21.5°, 757.5 mm).

$C_{13}H_{13}O_3N_3$. Ber. N 16.22. Gef. N 16.51.

Die Substanz sintert beim Erhitzen im Capillarrohr bei 270° und schmilzt unter Zersetzung bei 282° (uncorr.). Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem spurenweise, sehr schwer in Alkohol und Aceton löslich. Beim Uebergiessen mit kalter, verdünnter Salzsäure erleidet sie keine sichtliche Veränderung; beim Erwärmen damit geht sie in Lösung, aus welcher sich beim Erkalten in reichlicher Menge orangegefärbte, sternförmig gruppirte Nädelchen, wohl das Hydrochlorat, ausscheiden. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird die Verbindung indess in ihre Componenten hydrolysirt. Mit kalter verdünnter Natronlauge übergossen, geht sie allmählich, ebenfalls orange gefärbt, in Lösung. Die Letztere entfärbt sich jedoch bald beim Stehen unter Abscheidung farblosen *p*-Dimethylamidobenzaldehyds, was fast momentan beim Erwärmen mit Natronlauge stattfindet.

---

259. M. Nencki und L. Marchlewski: Zur Chemie des Chlorophylls. Abbau des Phyllocyanins zum Hämopyrrol.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau.]

(Eingegangen am 28. Mai 1901.)

Wie der Eine von uns (M. Nencki) kürzlich gemeinschaftlich mit J. Zaleski gezeigt hat[1]), lässt sich Hämatoporphyrin durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure bei Anwesenheit von Jodphosphonium zu einem Körper von der empirischen Formel $C_8H_{13}N$ reduciren, der mit dem Namen »Hämopyrrol« bezeichnet wurde und welcher höchstwahrscheinlich ein Isobutylpyrrol oder Methylpropylpyrrol darstellt. Auf Grund dieses Ergebnisses konnten bereits jetzt schon Vermuthungen bezüglich der Constitution des Hämatoporphyrins und Hämins geäussert werden, Vermuthungen, die mit den Küster'schen Oxydationsergebnissen des Hämatoporphyrins sehr gut in Einklang zu bringen waren.

Die Bildung des Hämopyrrols unter den angedeuteten Bedingungen war aber nicht allein für die Constitutionsbestimmung des Blutfarbstoffes von grosser Bedeutung, sie konnte auch sofort auf ein anderes, nicht minder wichtiges Gebiet, nämlich das des Chlorophylls, übertragen werden, da bekanntlich nach den von dem Anderen von

[1]) Diese Berichte 34, 997 [1901].

uns (L. M.) gemeinschaftlich mit Eduard Schunck[1]) und später mit C. A. Schunck[2]) gelieferten Beweisen Hämatoporphyrin und Phylloporphyrin nahe verwandte Körper sind. Um nun die behauptete Verwandtschaft noch an Hand weiterer Versuche zu erörtern, war es erforderlich, von beiden genannten Körpern ausgehend, zu einem wenn möglich identischen Abbauproduct zu gelangen. Die früher in dieser Richtung ausgeführten Versuche lieferten das immerhin interessante Resultat, dass bei der trocknen Destillation Hämatoporphyrin wie auch Phylloporphyrin Pyrrol, bezw. Homologe desselben liefern, welches jedoch als absoluter Beweis des Vorhandenseins gemeinschaftlicher Kerne in den studirten Substanzen nicht betrachtet werden konnte. Viel beweisender musste die eventuelle Identität der Reductionsproducte des Hämatoporphyrins und Phylloporphyrins unter dem Einfluss von Jodwasserstoffsäure bei Anwesenheit von Jodphosphonium sein, da die Reaction im Falle des Hämatoporphyrins erfahrungsgemäss verhältnissmässig sehr glatt verlief und überdies nicht zu allzu energischen Eingriffen zu zählen war. Da uns Phylloporphyrin in genügenden Mengen nicht zur Verfügung stand, so versuchten wir es durch eine seiner Muttersubstanzen, nämlich das Phyllocyanin, zu ersetzen, welches nach den Versuchen von E. Schunck gegen reducirende Agentien sehr empfindlich ist. Unsere Erwartungen haben sich vollauf bestätigt; Phyllocyanin lässt sich in Form seines Doppelsalzes mit Kupferacetat sehr leicht zu Hämopyrrol reduciren, welches sich in Form seiner Quecksilberchloriddoppelverbindung leicht isoliren lässt.

Bezüglich der Darstellung des Phyllocyanindoppelsalzes wird es genügen zu erwähnen, dass es nach einer Methode erhalten war, die im Wesentlichen mit der Schunck'schen übereinstimmte[3]). Das hierzu benutzte Phyllocyanin wurde aber durch ein durch Säuren leicht spaltbares Phyllocyaninzinkcarbonatdoppelsalz gereinigt, ein Verfahren, das später genauer beschrieben werden soll. Trotzdem war das verwendete Kupfersalz nicht absolut einheitlich; es enthielt vielmehr, allerdings nur in sehr kleinen Mengen, ausser Essigsäure, irgend eine höhere Pflanzensäure. Das Kupfer ist in derartigen Doppelverbindungen des Phyllocyanins nicht als Ion vorhanden, lässt sich also durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisen und spielt demnach hier eine ähnliche Rolle wie das Eisen im Hämin, dabei aber, wie es scheint, dem Molekül noch stärker anhaftend als das Eisen in letzterem Falle. Es war demnach etwas überraschend zu finden,

[1]) Proc. Roy. Soc. 59, 233 [1896].

[2]) Bulletin de la Academie des Sciences de Cracovie 1900.

[3]) Vergl. L. Marchlewski. Die Chemie des Chlorophylls. Hamburg u. Leipzig 1895, S. 33.

dass Phyllocyaninkupferacetat durch reducirende Agentien sehr leicht angegriffen wird; so z. B. wird seine eisessigsaure Lösung durch Zinkstaub sehr bald farblos — a priori musste demnach die Reduction mit Jodwasserstoffsäure noch leichter verlaufen. Letztere geschah wie folgt:

2 g des Phyllocyaninkupferacetats wurden mit 35 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.96 und 35 g Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 15 Minuten ging alles Kupfersalz in Lösung über, worauf Jodphosphonium in kleinen Stückchen zu der warmen Lösung zugegeben wurde. Nach 30 Minuten, als schon 8 g PH_4J verbraucht waren, gab eine herausgenommene Probe nach Wasserzusatz einen gelben, amorphen Niederschlag, weshalb das Eintragen von PH_4J noch weiter fortgesetzt wurde. Als nach weiteren 15 Minuten und Zusatz von noch 4 g PH_4J eine herausgenommene Probe nach Wasserzusatz den gleichen Niederschlag und in ziemlich der gleichen Menge ergab, wurde die Reduction als beendigt betrachtet und die noch warme Lösung mit dem vierfachen Volumen Wasser versetzt. Von dem entstandenen gelben Niederschlage wurde abfiltrirt und das Filtrat in 2 Hälften getheilt. Die eine Hälfte wurde mit Kalilauge übersättigt und destillirt. Schon mit dem ersten Tropfen des Destillates ging ein wenig gefärbtes Oel von dem charakteristischen Hämopyrrolgeruch über, und als eine Probe des Destillates, mit Sublimatlösung versetzt, einen weissen, amorphen Niederschlag gab — eine für Hämopyrrol charakteristische Reaction — wurde die Destillation so lange fortgesetzt, bis das Destillat durch Quecksilberchlorid nicht mehr getrübt wurde. Das Gesammtdestillat wurde von geringen Mengen amorpher, auf der Oberfläche schwimmender Flocken abfiltrirt und mit Quecksilberchloridlösung ausgefällt. Der von überschüssigem Quecksilberchlorid durch Waschen mit Wasser befreite Niederschlag, auf Fliesspapier, sodann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, wog 0.2620 g. Die Quecksilberbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.2436 g Sbst.: 0.1845 g HgS, entsprechend 65.29 pCt. Hg. — Hämopyrrolquecksilberdoppelsalz, $(C_8H_{12}N)_2Hg(HgCl_2)_4$. enthält 65.44 pCt. Hg.

Die andere Hälfte des Filtrats wurde zur Darstellung des Urobilins verwendet. Sie wurde ebenfalls mit Kalilauge übersättigt und der Destillation unterworfen. Das Destillat gab auch hier einige ölige Tropfen von dem charakteristischen Geruch und färbte einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv roth. An der Luft färbte sich alsbald das Destillat rosaroth, und schon am dritten Tage war in der im offenen Kolben bei Zimmertemperatur aufbewahrten Flüssigkeit ein geringer, rother Bodensatz vorhanden, der, abfiltrirt und in alkoholischem Ammoniak gelöst, mit alkoholisch-ammoniakalischer Zinklösung die charakteristische grüne Fluorescenz und den Absorptionsstreifen zwischen b u. F zeigte. Wir liessen jedoch,

um grössere Mengen des Farbstoffes zu erhalten, die Lösung 8 Tage im offenen Kolben stehen und filtrirten erst dann den entstandenen rothen Niederschlag ab. Dieser Niederschlag wurde in Alkohol gelöst; ein Theil der Lösung mit etwas Salzsäure versetzt, ein anderer ammoniakalisch gemacht und mit alkoholisch-ammoniakalischer Chlorzinklösung versetzt, worauf die gelbe alkalische Lösung rosa mit grüner Fluorescenz wurde. Sowohl die alkoholische salzsaure Lösung, als auch die zinkhaltige ammoniakalische gab beim Vergleich mit den entsprechenden Lösungen des Urobilins aus Bilirubin im Spectrum identische Absorptionsbänder. Es ist somit erwiesen, dass Phyllocyanin durch Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid in eisessigsaurer Lösung zu Hämopyrrol reducirt wird; und es ist interessant, dass, von einem der nächsten Derivate des Chlorophylls ausgehend, wir jetzt diejenige Substanz darstellen können, die nach Blutergüssen und Blutextravasaten im Thierkörper entsteht und in den Harn übergeht. Zur Darstellung der Pikrinsäureverbindung reichte das vorhandene Material nicht aus.

Die als zweites Reductionsproduct des Phyllocyanins erhaltene, gelbe, amorphe Substanz soll später näher untersucht werden.

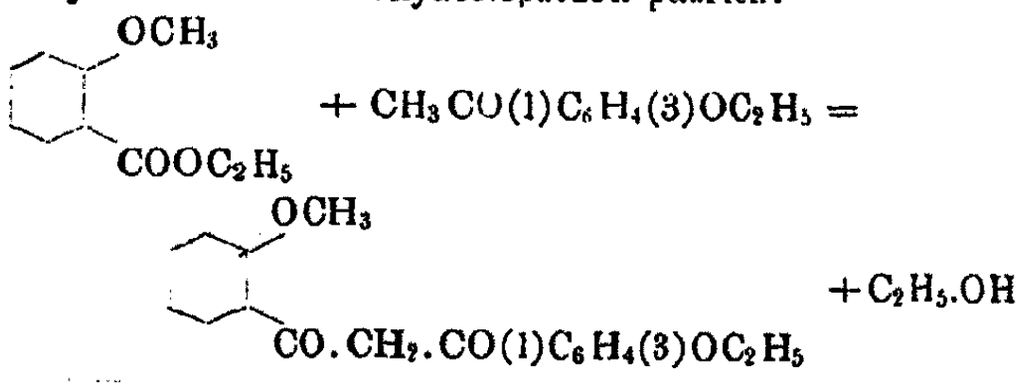
Wie Phyllocyanin, so werden sich selbstverständlich auch sämmtliche anderen bis jetzt bekannten Chlorophyllderivate verhalten; die einschlägigen Experimente sollen, sobald das nöthige Material vorhanden ist, zur Ausführung kommen.

Krakau u. St. Petersburg, im Mai 1901.

260. St. v. Kostanecki und J. Tambor: Ueber das 3'-Oxyflavon.

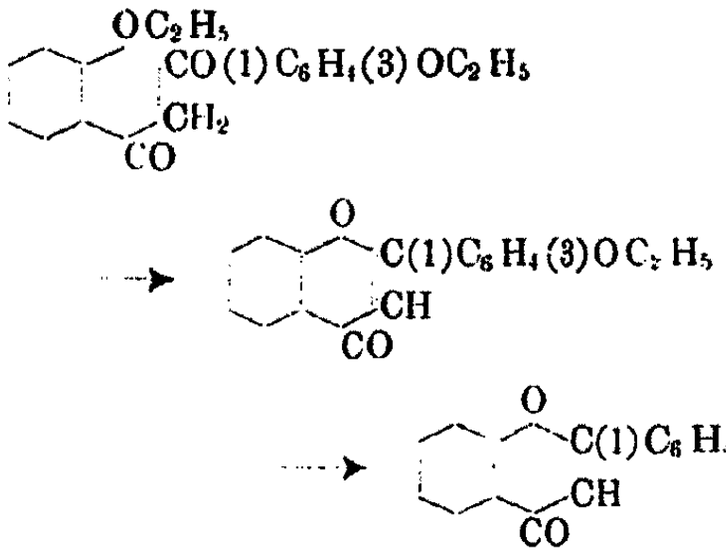
(Eingegangen am 20. Mai 1901.)

Von den theoretisch möglichen, 8 isomeren Monooxyflavonen sind bereits drei dargestellt worden, das 3-Oxyflavon[1]), das 2-Oxyflavon[2]) und das 4'-Oxyflavon[3]). Ein viertes Monooxyflavon haben wir zusammen mit Herrn J. Bougartz erhalten, als wir Methylsalicylsäureäthylester mit 3-Aethoxyacetophenon paarten:



[1]) Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte 31, 696 [1898].
[2]) Kostanecki, Levi und Tambor, diese Berichte 32, 328.
[3]) Grossmann und Kostanecki, diese Berichte 33, 2515.

und das entstandene 2-Methoxy-3'-Aethoxy-Benzoylacetophenon mit Jodwasserstoffsäure erhitzten. Es entstand je nach der Dauer des Erhitzens das 3'-Aethoxy-, resp. das 3'-Oxyflavon.



Darstellung des 3-Aethoxyacetophenons.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Verbindung diente *m*-Nitroacetophenon, welches nach folgender, von P. Dettwiller[1]) publicirten Vorschrift gewonnen wurde.

In 300 g Salpetersäure (1,5) lässt man unter gutem Umschütteln 30 g Acetophenon mit der Vorsicht tropfen, dass die Temperatur nie 10° übersteige. Nach kurzem Stehen giesst man alles in viel Eiswasser, saugt den erhaltenen Niederschlag ab und krystallisirt den auf Thon gut abgepressten Nitrokörper aus verdünntem Alkohol um. Die Reduction des *m*-Nitroacetophenons haben wir mit Zinn und Salzsäure bewerkstelligt. Die vom überschüssigen Zinn abgegossene Flüssigkeit wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit Natronlauge versetzt. Dem abfiltrirten Niederschlag wird das *m*-Amidoacetophenon durch Auskochen mit Wasser entzogen.

Für die Ueberführung des *m*-Amidoacetophenons in *m*-Oxyacetophenon haben vor Kurzem Rupe und Majewski[2]) eine gute Vorschrift veröffentlicht.

Das *m*-Oxyacetophenon lässt sich leicht durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Kalihydrat und Aethyljodid am Rückflusskühler äthyliren. Der Aethyläther stellt ein farbloses Oel vor, das bei 255° siedet.

$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. C 73.17, H 7.31.
Gef. » 73.23, » 7.40.

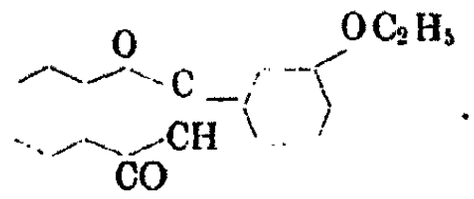
[1]) Inauguraldissertation Freiburg (Schweiz) 1897.
[2]) Diese Berichte 33, 3107 [1900].

2-Methoxy-3'-Aethoxy-Benzoylacetophenon,
$CH_3O(2)C_6H_4(1)CO.CH_2.CO(1)C_6H_4(3)OC_2H_5$.

Ein Gemisch von 5 g Methylsalicylsäureäthylester, 2 g *m*-Aethoxyacetophenon und 0,3 g granulirtem Natrium wird so lange auf 115° erhitzt, bis alles metallische Natrium verschwunden ist. Die erkaltete gallertartige Masse wird alsdann mit verdünnter Essigsäure übergossen und das Ganze mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherischen Schicht kann das gebildete β-Diketon durch verdünnte Natronlauge entzogen werden. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung bildet sich ein reichlicher Niederschlag, der bei vorsichtigem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 63° erhalten werden kann.

$C_{18}H_{18}O_4$. Ber. C 72.48, H 6.04.
Gef. » 72.04, » 6.09.

3'-Aethoxyflavon,

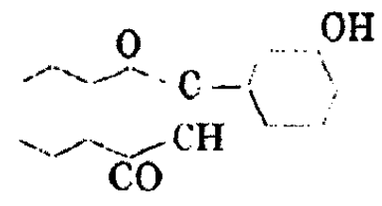


Die Ueberführung des 2-Methoxy-3'-Aethoxy-Benzoylacetophenons in das 3'-Aethoxyflavon unter Ringschliessung erfolgt schon beim Eintragen in warme Jodwasserstoffsäure. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 118°.

Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure färben sich die Kryställchen rein gelb und liefern eine sehr schwach grünlich-gelbe Lösung.

$C_{17}H_{14}O_3$. Ber. C 76.69, H 5.26.
Gef. » 76.42, » 5.37.

3'-Oxyflavon,



Durch mehrstündiges Kochen des 2-Methoxy-3'-Aethoxy-Benzoylacetophenons mit starker Jodwasserstoffsäure erhält man das 3'-Oxyflavon. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in breiten, weissen Prismen, die bei 208° schmelzen.

$C_{15}H_{10}O_3$ Ber. C 75.63, H 4.20.
Gef. » 75.25, » 4.22.

In kalter Natronlauge ist das 3'-Oxyflavon schwer löslich, beim Erwärmen geht es mit gelber Farbe in Lösung. Lässt man die alkalische Lösung langsam erkalten, so krystallisirt das Natriumsalz in hellgelben Nadeln aus. Dasselbe fällt schon aus der warmen

Lösung auf Zusatz von starker Natronlauge fast vollständig aus. Dieses Verhalten des 3'-Oxyflavons gegenüber Natronlauge haben wir übrigens erwartet. Harpe und Kostanecki[1]) haben nämlich durch partielle Entalkylirung des 3.3'-Diäthoxyflavons einen 3.3'-Dioxyflavonmonomethyläther erhalten, der seiner Entstehung nach entweder das 3-Aethoxy-3'-Oxyflavon oder das 3-Oxy-3'-Aethoxyflavon sein konnte. Da der Monomethyläther mit dem 3-Oxyflavon wenig Analogie zeigte und sich von der letzteren Verbindung besonders dadurch unterschied, dass er ein in Natronlauge schwer lösliches, gelbes Natriumsalz lieferte, so wurde er als das 3-Aethoxy-3'-Oxyflavon beschrieben. Durch die Darstellung des 3'-Oxyflavons, welches mit dem in Rede stehenden Methyläther vollständige Analogie besitzt, erhält die damalige Ermittelung von Harpe und Kostanecki eine gewichtige Stütze.

3'-Acetoxyflavon, $C_{15}H_9O_2(O.\overset{3'}{C}OCH_3)$.

Weisse Nadeln oder Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt 97°.

$C_{17}H_{12}O_4$. Ber. C 72.85, H 4.28.
Gef. » 72.68, » 4.66.

Bern, Universitätslaboratorium.

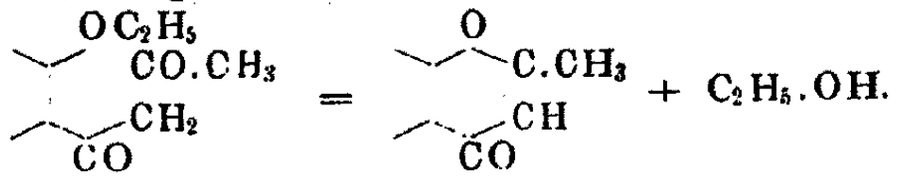
261. St. v. Kostanecki und J. Tambor: Synthesen in der Chromongruppe.

(Eingegangen am 20. Mai 1901.)

Durch die Mittheilungen von Bloch und Kostanecki[2]), sowie von Crivelli und Kostanecki[3]) ist gezeigt worden, dass sich Essigsäureäthylester bei Gegenwart von metallischem Natrium sowohl mit Resacetophenondiäthyläther als auch mit Chinacetophenondiäthyläther zu β-Diketonen paaren lässt:

$$(C_2H_5O)_2C_6H_3.CO.CH_3 + C_2H_5OOC.CH_3 = (C_2H_5O)_2C_6H_3.CO.CH_2.CO.CH_3 + C_2H_5.OH,$$

welch' letztere Verbindungen beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Chromonderivate (das 3-Oxy-β-Metbylchromon, resp. das 2-Oxy-β-Methylchronon) übergehen:



[1]) Diese Berichte 33, 322 [1900].
[2]) Diese Berichte 33, 571 [1900].
[3]) Diese Berichte 33, 2512 [1900].

Um die Allgemeinheit der aufgefundenen Methode zur Darstellung von Chromonderivaten zu prüfen, haben wir bei den erwähnten Reactionen den Essigsäureäthylester durch Propionsäureäthylester ersetzt und die entsprechenden Chromonderivate ohne Schwierigkeiten erhalten.

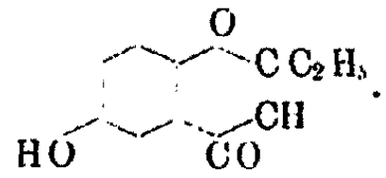
Einwirkung des Propionsäureäthylesters auf Chinacetophenondiäthyläther.

(Bearbeitet zusammen mit Hrn. W. Orth.)

Zu einem Gemisch von 2 g Chinacetophenondiäthyläther und 4.5 g Propionsäureäthylester werden 0.5 g granulirtes metallisches Natrium zugegeben. Nach kurzem Schütteln tritt unter Erwärmung die Reaction ein, die man zweckmässig durch schwaches Erwärmen unterstützt. Die entstandene, feste Masse lässt man erkalten und trägt sie alsdann in verdünnte Essigsäure ein. Man schüttelt nun das Ganze mit Aether aus, entzieht der ätherischen Schicht das gebildete 2.5-Diäthoxy-Propionylacetophenon, $(C_2H_5O)_2C_6H_3.CO.CH_2.CO.C_2H_5$, durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge und fällt es durch Einleiten von Kohlensäure aus.

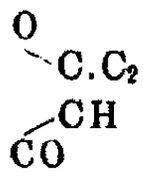
Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man farblose Täfelchen, die bei 49° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.

$C_{15}H_{20}O_4$. Ber. C 68.18, H 7.57.
Gef. » 67.82, » 7.50.

2-Oxy-β-Aethylchromon,  . Durch

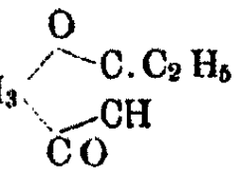
circa zweistündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (1.96) liess sich das eben beschriebene β-Diketon unter Ringschliessung und vollständiger Entalkylirung in das 2-Oxy-β-Aethylchromon überführen. Das Reactionsproduct löste sich in verdünnter Natronlauge mit sehr schwach grünlich gelber Farbe vollständig auf. Nach dem Ausfällen mit Salzsäure wurde es behufs Reinigung zunächst aus ziemlich viel Benzol, dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Prachtvolle, lange Spiesse (aus verdünntem Alkohol), die bei 165° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit grünlich blauer Fluorescenz aufgenommen werden.

$C_{11}H_{10}O_3$. Ber. C 69.47, H 5.17.
Gef. » 69.41, » 5.40.

2-Acetoxy-β-Aethylchromon, $(CH_3^2CO.O)C_6H_3$  .

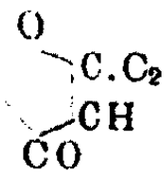
Weisse Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 92 — 93°.

$C_{13}H_{12}O_4$. Ber. C 67.22, H 5.17.
Gef. » 67.45, » 5.35.

2-Methoxy-β-Aethylchromon, $(CH_3^2O)C_6H_3$  .

Das 2-Oxy-β-Methylchromon lässt sich sehr leicht durch Erwärmen seiner methylalkoholischen Lösung mit Kalihydrat und Methyljodid methyliren. Der erhaltene Methyläther krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rhombischen Täfelchen vom Schmp. 87 — 88°. Beim Eintragen der Kryställchen in concentrirte Schwefelsäure erhält man eine farblose Lösung, die eine schöne, grünlich blaue Fluorescenz besitzt.

$C_{12}H_{12}O_3$. Ber. C 70.58. H 5.98.
Gef. » 70.39, » 5.98.

2-Aethoxy-β-Aethylchromon, $(C_2H_5^2O)C_6H_3$  .

Darstellung durch Aethylirung des 2-Oxy-β-Aethylchromons unter den bei der Gewinnung des Methyläthers angegebenen Bedingungen. Das 2-Aethoxy-β-Aethylchromon krystallisirt aus Ligroïn in weissen Säulen, die bei 65 – 66° schmelzen und sich gegen concentrirte Schwefelsäure genau ebenso verhalten, wie das 2-Methoxy-β-Aethylchromon.

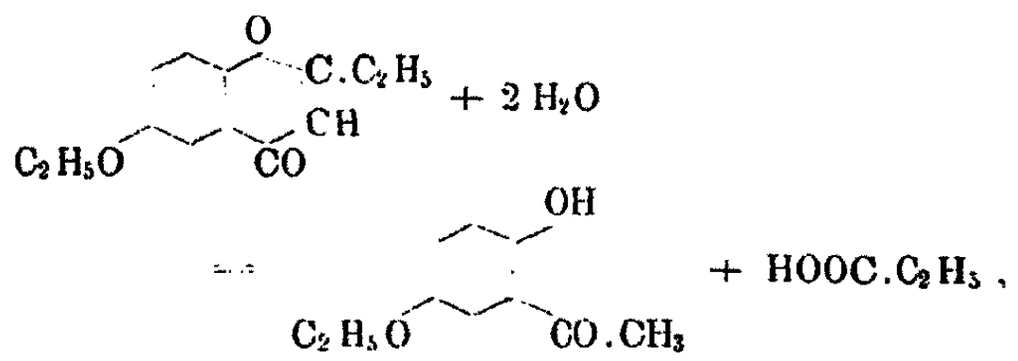
$C_{13}H_{14}O_3$. Ber. C 71.56, H 6.42.
Gef. » 71.57, » 6.32.

Spaltung des 2-Aethoxy-β-Aethylchromons durch Natriumalkoholat.

1½ g 2-Aethoxy-β-Aethylchromon wurden mit einer alkoholischen Lösung von 3 g metallischem Natrium einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Einleiten von Wasserdampf wurde alsdann der Alkohol vertrieben, die Flüssigkeit angesäuert und wiederum Wasserdampf eingeleitet.

Es ging Chinacetophenonmonoäthyläther über, neben einer flüchtigen Fettsäure, die an dem charakteristischen Geruch bei der Zersetzung ihres Baryumsalzes mit Schwefelsäure als Propionsäure erkannt wurde.

Das 2-Aethoxy-β-Aethylchromon erlitt somit durch Natriumalkoholat eine Spaltung nach folgender Gleichung:



lieferte also diejenigen Producte, welche bei einer Säurespaltung des 2-Aethoxy-β-Aethylchromons zu erwarten waren.

Einwirkung des Propionsäureäthylesters auf Resacetophenondiäthyläther.

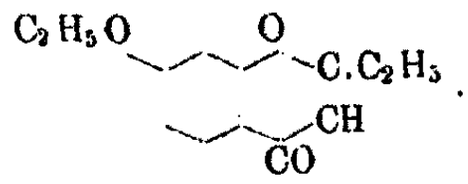
(Bearbeitet zusammen mit Hrn. L. Paul.)

Genau unter denselben Bedingungen, wie sie oben bei der Paarung des Propionsäureäthylesters mit Chinacetophenondiäthyläther angegeben wurden, lässt sich dieser Ester auch mit Resacetophenondiäthyläther zu einem β-Diketon paaren.

Das erhaltene, 2.4-Diäthoxy-Propionylacetophenon, $(C_2H_5O)_2^{2.4}C_6H_3(1)CO.CH_2.CO.C_2H_5$, krystallisirte aus verdünntem Alkohol in Prismen, die bei 74 — 75° schmolzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wurde.

$C_{15}H_{20}O_4$. Ber. C 68.18, H 7.57.
Gef. » 67.88, » 7.51.

3-Aethoxy-β-Aethylchromon,



Das oben beschriebene β-Diketon wurde etwa 2 Stdn. mit starker Jodwasserstoffsäure gekocht. Nach dem Eintragen des Kolbeninhalts in Natriumbisulfitlösung schied sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der mit verdünnter Natronlauge ausgezogen wurde. Der grösste Theil des Reactionsproductes blieb in der Regel hierbei ungelöst und erwies sich als das 3-Aethoxy-β-Aethylchromon. In der alkalischen Lösung befand sich durch einen rothen Farbstoff verunreinigtes 3-Oxy-β-Aethylchromon, welches je nach der Dauer des Erhitzens in grösserer oder geringerer Menge durch vollständige Entalkylirung seines Aethers entstanden war.

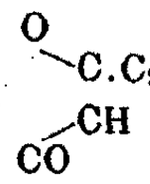
Das 3-Aethoxy-β-Aethylchromon krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, zu Büscheln gruppirten Nadeln, die 1 Molekül Krystallwasser enthalten, das sie im Exsiccator fast vollständig verlieren.

$C_{13}H_{14}O_3 + H_2O$. Ber. C 66.10, H 6.77, H_2O 7.62.
Gef. » 66.47, » 6.82, » 7.07.

$C_{13}H_{14}O_3$. Ber. C 71.56, H 6.42.
Gef. » 71.52, » 6.36.

Schmp. 83—84°. Beim Eintragen der Kryställchen in concentrirte Schwefelsäure erhält man eine farblose Lösung, die eine bläuliche (mit einem Stich ins Violette) Fluorescenz besitzt.

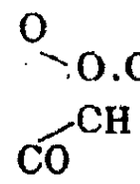
Durch Kochen mit Natriumalkoholat wird das 3-Aethoxy-β-Aethylchromon in Resacetophenonmonoaethyläther und Propionsäure gespalten.

3-Oxy-β-Aethylchromon, $HO(3)C_6H_3$  .

Durch längeres Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure lässt sich das 3-Aethoxy-β-Aethylchromon entalkyliren. Das 3-Oxy-β-Aethylchromon krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kurzen Prismen vom Schmp. 186°, die sich gegenüber concentrirter Schwefelsäure ähnlich verhalten, wie das 3-Aethoxy-β-Aethylchromon.

$C_{11}H_{10}O_3$. Ber. C 69.47, H 5.27.
Gef. » 69.70, » 5.43.

Das

3-Acetoxy-β-Aethylchromon, $CH_3.CO:O(3)C_6H_3$  ,

scheidet sich beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zunächst milchig aus und erstarrt alsdann zu weissen Säulen vom Schmp. 67—68°.

$C_{13}H_{12}O_4$. Ber. C 67.22, H 5.17.
Gef. » 67.10, » 5.26.

Wir haben noch gemeinsam mit Hrn. W. Winter den normalen Buttersäureäthylester auf Resacetophenondiäthylaether einwirken lassen und auch hier ein β-Diketon erhalten, das sich durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in das 3-Oxy-β-Propylchromon überführen liess.

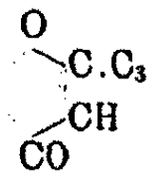
Einwirkung des Buttersäureäthylesters auf Resacetophenondiäthyläther.

2.4-Diäthoxy-Butyrylacetophenon,

$(C_2H_5O)^{2.4}_2C_6H_3(1)CO.CH_2.CO.C_3H_7$.

Dicke, weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol), die bei 60—61° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.

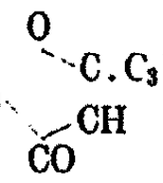
$C_{16}H_{22}O_4$. Ber. C 69.06, H 7.91.
Gef. » 68.88, » 7.98.

3-Oxy-β-Propylchromon, HO (3) C_6H_3  .

Nach 2—3-stündigem Kochen des β-Diketons mit starker Jodwasserstoffsäure erhielten wir ein Product, das in Natronlauge vollständig löslich war. Die alkalische Lösung war ziemlich intensiv roth gefärbt in Folge der Anwesenheit eines rothen Farbstoffs, der als Nebenproduct sich gebildet hat. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol und dann aus Alkohol lässt sich der rothe Farbstoff entfernen, indessen besassen die Kryställchen des 3-Oxy-β-Propylchromons immer noch eine rothstichige Färbung. Ganz reines 3-Oxy-β-Propylchromon erhielten wir, als wir das Präparat acetylirten, die Acetylverbindung durch Krystallisation reinigten und sie dann durch kurzes Kochen mit Jodwasserstoffsäure verseiften.

Das 3-Oxy-β-Propylchromon krystallisirt in farblosen, dicken Nadeln vom Schmp. 148°. In Natronlauge löst es sich farblos auf; die Lösung besitzt eine blauviolette Fluorescenz. Beim Eintragen der Kryställchen in concentrirte Schwefelsäure erhält man eine farblose Lösung, die eine schöne, bläuliche Fluorescenz zeigt.

$C_{12}H_{12}O_3$. Ber. C 70.58, H 5.98.
Gef. » 70.23, » 6.19.

3-Acetoxy-β-Propylchromon. ($CH_3\overset{a}{C}O.O$) C_6H_3  .

Weisse Blättchen (aus verdünntem Alkohol), die bei 64—65° schmelzen.

$C_{14}H_{14}O_4$. Ber. C 68.29, H 5.69.
Gef » 68.02, » 5.65.

Bern, Universitätslaboratorium.

262. P. Petrenko-Kritschenko und E. Eltschaninoff: Zur Kenntniss der α-Diketone.

(Eingegangen am 20. Mai 1901.)

v. Pechmann, dem das Verdienst gebührt, die fetten α-Diketone entdeckt zu haben, hat auf die Verstärkung der Ketonreactionen dieser Verbindungen im Vergleich mit den Monoketonen hingewiesen. Diese Verstärkung ist eine so bedeutende, dass die α-Diketone nach ihrem Verhalten zu der Diazobenzolsulfosäure und der Fuchsinschwefligen Säure nach v. Pechmann[1]) eine Zwischenstellung zwischen den Aldehyden und Monoketonen einnehmen können.

Wir können die Ansicht v. Pechmann's durch folgende neue Facta bestätigen. Für die Condensation mit den α-Diketonen nahmen wir salzsaures Phenylhydrazin, welches, wie bekannt, nur mit Aldehyden, aber nicht mit Monoketonen zu reagiren vermag. Dieses Reagens hat die erhöhte Reactionsfähigksit der α-Diketone noch klarer offenbart, da die Letzteren leicht mit ihm reagiren und zwar unter Bildung von Mono- und Di-Hydrazonen. Fügt man zu einer wässrigen salzsauren Phenylhydrazinlösung Diacetyl bei Zimmertemperatur hinzu, so fallen sofort Krystalle nieder, welche sich nach der Reinigung als das Monophenylhydrazon (Schmp. 135°) erwiesen. Das Dihydrazon (Schmp. 239°) erhält man bei einstündigem Erwärmen im Wasserbade. Acetylpropionyl verhält sich zum salzsauren Phenylhydrazin ganz ebenso.

Die Verstärkung der Ketonreactionen bei den α-Diketonen tritt noch deutlicher hervor bei der Messung der Geschwindigkeit der wechselseitigen Einwirkung mit Phenylhydrazin. Für die Messung der Geschwindigkeit lösten wir die weiter angeführten Ketone in Alkohol von 80 pCt. auf; dann wurde eine ganz eben solche Lösung von Phenylhydrazin hergestellt, welches durch Krystallisation aus Aether gereinigt war. Das Gewicht des gelösten Ketons wurde so berechnet, dass in allen Fällen nach Mischung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin (auf 1 Mol.:1 Mol.) eine $^1/_{10}$-normale Lösung erhalten wurde. Nach einstündigem Stehen bei einer zwischen 15° und 17° schwankenden Zimmertemperatur wurde das Quantum des unverändert gebliebenen Phenylhydrazins nach der von E. Meyer[2]) ausgearbeiteten Methode durch Jod bestimmt. Schon vordem hatten wir uns überzeugt, dass unter den Bedingungen der Titration das Jod auf das gebildete Hydrazon nicht einwirkt.

Es muss bemerkt werden, dass der Alkohol, mit dem wir arbeiteten, angeachtet sorgfältiger Reinigung, doch noch Spuren von Aldehyd

[1]) Diese Berichte 22, 2116 [1889].

[2]) Journ. für prakt. Chem. [2], 36 115.

enthielt. Deshalb können die mitzutheilenden Daten nicht als der genaue Ausdruck der Geschwindigkeit der Reaction dienen; sie sind nur ein bequemes Ziffernmaterial für die Vergleichung. Unsere Messungen führten zu folgenden Resultaten:

$CH_3.CO.CH_3$	74.0 pCt.	verbrauchtes Phenylhydrazin.
$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$.	30.6 »	
$CH_3.CO.CO.CH_2.CH_3$ . .	82.9 »	

Die hier angeführten Daten beweisen demnach zweifellos, dass in den α-Diketonen eine starke Erhöhung der Reactionsfähigkeit vorhanden ist. Diese Erhöhung kann man sich nicht anders als eine Folge der Wechselwirkung der Carbonylgruppen auf einander vorstellen.

Der Repräsentant der aromatischen α-Diketone — das Benzil — zeigte ebenfalls eine Erhöhung der Reactionsfähigkeit:

$C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ . .	18.4 pCt.	verbrauchtes Phenylhydrazin.
$C_6H_5CO.CH_2.C_6H_5$ . . .	8.8 »	

Ausser der Erforschung des allgemeinen Charakters der α-Diketone hatten wir den Wunsch, zu verfolgen, wie die Veränderung der Ketonreactionen beim Uebergang von den α-Diketonen mit einer offenen Kette zu den entsprechenden cyclischen Verbindungen sein würde.

Wenn man die Hypothese Krafft's[1]) über die Identität der Configuration cyclischer und fetter Verbindungen annimmt, so kann man dabei keinerlei Veränderung erwarten. In den cyclischen α-Diketonen muss derselbe Charakter der Ketonreactionen vorhanden sein, wie er in den entsprechenden Verbindungen mit offener Kette beobachtet wird. Wenn man jedoch als Ausgangspunkt eine allgemein angenommene Hypothese annimmt, nach welcher in den Verbindungen mit offener Kette freie Rotation der Atome stattfindet, in den cyclischen aber eine Fixation derselben erfolgt ist, so gelangen wir zu einem anderen Resultat. Das Aufhören der Rotation in dem cyclischen Molekül führt dazu, dass in den α-Diketonen die Carbonylsauerstoffatome sich in unveränderter correspondirender Stelle befinden werden $-\overset{\cdot\cdot}{C}-\overset{\cdot\cdot}{C}-$ und eine Erhöhung der Reactionsfähigkeit als Folge solcher Stellung stark hervortreten muss.

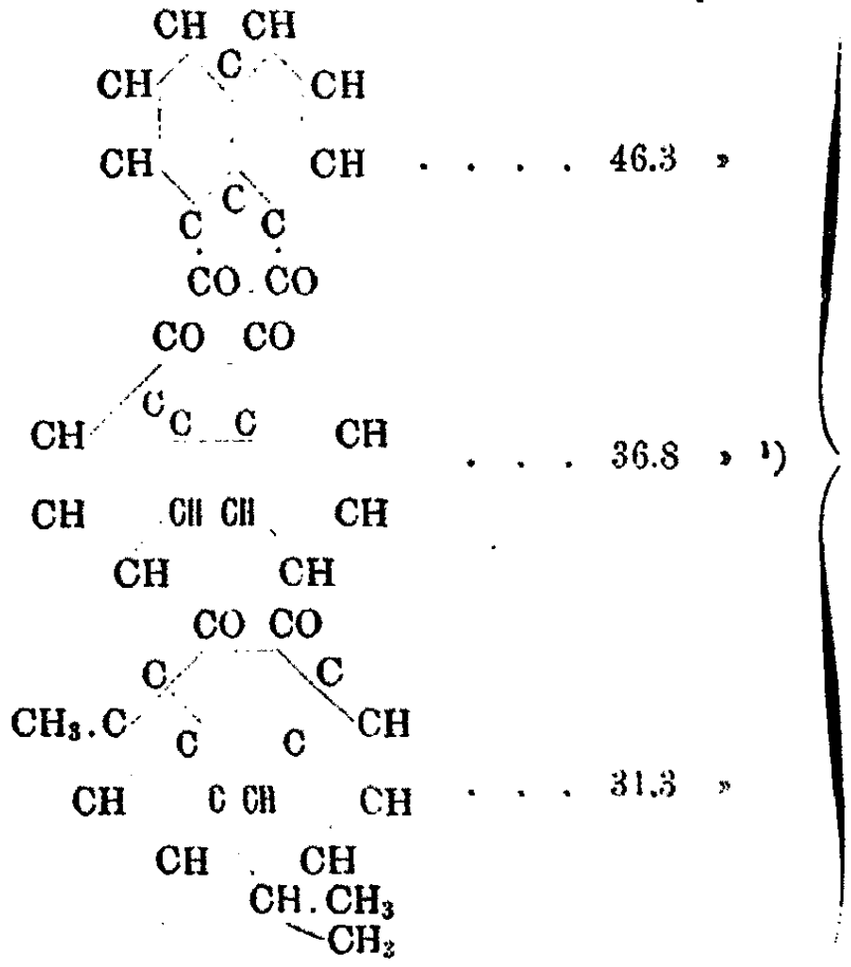
Die Thatsachen beweisen entschieden die Unhaltbarkeit der Hypothese Krafft's.

---

[1]) Organische Chemie, 1. Aufl. 377—380; 2. Aufl. 390—395; 3. Aufl. 395—398. Eine Kritik dieser Hypothese wurde von dem Einen von uns im Journ. für prakt. Chem. [2] 61, 431 und 62, 315 publicirt.

Bei der Messung der Geschwindigkeit der Wechselwirkung der unten angeführten Diketone mussten wir in Folge der schwierigen Löslichkeit der Verbindungen die Concentration ändern. Die Versuche wurden so ausgeführt, dass auf $^1/_2$ Mol. Keton in der $^1/_{100}$-normalen Lösung 1 Mol. Phenylhydrazin kam

$C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ . . . . . 18.0 pCt.



. . . . 46.3 »

. . . 36.8 » [1]

. . . 31.3 »

verbrauchtes Phenylhydrazin.

Die Geschwindigkeit des Benzils ist bedeutend geringer, als die Geschwindigkeit der ihrer Zusammensetzung nach mit ihm verwandten cyclischen Diketone. In voller Uebereinstimmung mit den beschriebenen Thatsachen befindet sich die Folgerung, zu welcher die Erforschung der Reaction des Natriumbisulfits mit den α-Diketonen führt. Benzil reagirt, wie der Versuch uns gezeigt hat, nicht auf $NaHSO_3$, die cyclischen α-Diketone jedoch wie: Phenanthrenchinon[2]), Picenchinon[3]), Chrysenchinon[4]) und Acenaphtenchinon[5]) verbinden sich, wie aus der Literatur ersichtlich ist, leicht mit ihm.

[1]) Nach einer vor kurzem erschienenen Arbeit Bamberger's (Diese Berichte 34, 533), welche erwiesen hat, dass die Reaction des Phenylhydrazins auf Phenanthrenchinon nicht normal verläuft, ist der Versuch mit Phenanthrenchinon nicht vollständig ausschlaggebend. P. P.-K.

[2]) Ann. d. Chem. 167, 150. [3]) Ann. d. Chem. 284, 65.

[4]) Diese Berichte 7, 784 [1874]. [5]) Ann. d. Chem. 276, 4.

Nach den Untersuchungen von Baeyer und Bamberger, welche eine grosse Analogie der hydroaromatischen und fetten Verbindungen festgestellt haben, beginnt in den Lehrbüchern der Gedanke Platz zu greifen, dass die cyclische Bindung den Verbindungen keine anderen Eigenschaften verleiht (Hollemann, Lehrbuch der organischen Chemie, 292). Es scheint uns jedoch, dass ein solcher Satz der Wirklichkeit widerspricht.

Die von uns gesammelten Thatsachen geben neue Daten für eine vollständigere Charakteristik der cyclischen Verbindungen.

Odessa, Universität.

263. P. Petrenko-Kritschenko und S. Lordkipanidze: Zur Kenntniss der cyclischen Ketone.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. Mai 1901.)

Bis jetzt hat man die Ketonreactionen fast nur von der qualitativen Seite erforscht. Unsere Untersuchungen haben den Zweck, einige Daten für die quantitative Charakteristik der Ketone zu geben. Wir haben die Geschwindigkeit der Wechselwirkung der Ketone mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin gemessen.

Wie im Vorhergehenden über die α-Diketone schon mitgetheilt wurde, liess sich das Quantum des übrig gebliebenen Phenylhydrazins durch Titration mit Jod nach E. Meyer[1]) bestimmen. Das freie Hydroxylamin wurde durch Titration mit Säure gemessen, wobei als Indicator Methylorange diente. Schon früher haben wir uns überzeugt, dass die Oxime in schwachen Lösungen sich nicht mit Säuren verbinden. Die Versuche mit Hydroxylamin wurden so angestellt, dass der Keton-Lösung eine frisch bereitete Lösung von schwefelsaurem Hydroxylamin mit einem Aequivalent von Baryt hinzugefügt wurde. Alle Bestimmungen sowohl mit Hydroxylamin als auch mit dem Phenylhydrazin, wurden so ausgeführt, dass beim Zusammengiessen der Flüssigkeiten eine 50-procentige Alkohollösung von centinormaler Concentration erhalten wurde. Zu dieser Lösung kam auf 1 Mol. Keton 1 Mol. Phenylhydrazin oder Hydroxylamin. Bei den Versuchen mit Diketonen nahmen wir $^1/_2$ Mol. Diketon auf 1 Mol. des Reagens. Die Temperatur der Versuche schwankte zwischen 15—17°. Es muss bemerkt werden, dass der Alkohol, mit dem wir arbeiteten, ungeachtet sorgfältiger

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 36, 115.

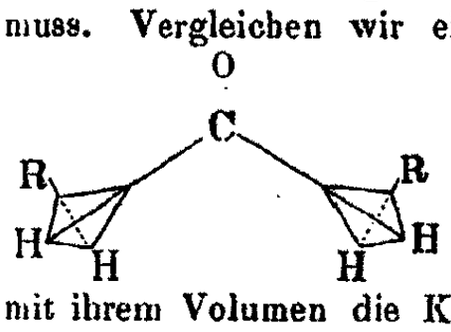
Reinigung, doch noch Spuren von Aldehyd enthielt. Deshalb können die mitzutheilenden Daten nicht als der genaue Ausdruck der Geschwindigkeit der Reactionen dienen; sie sind nur ein bequemes Ziffernmaterial für die Vergleichungen.

Solcher Weise wurden folgende Geschwindigkeiten pro Stunde in Procenten erhalten.

	Phenylhydrazin	Hydroxylamin
$CH_3.CO.CH_3$	70	82
$CH_3.CO.CH_2.CH_3$	49.1	75
$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_3$	42	72.4
$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ . . .	42	70
$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	39	70
$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3$	34	69

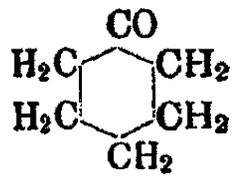
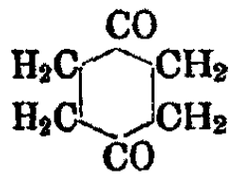
In diesen Zahlen erkennt man auch eine durch N. Menschutkin in Bezug auf die Esterbildung der Alkohole constatirte Gesetzmässigkeit[1]). Die Gruppen verringern die Geschwindigkeit der Reactionen um so stärker, je näher sie sich der gegebenen Function befinden. Die Unterordnung unserer Daten unter diese allgemeine Gesetzmässigkeit dient als beste Garantie dafür, dass unsere Methode, wenn sie auch nicht ganz genau ist, doch für verschiedene Vergleichungen geeignet ist.

Nach Ausarbeitung der Messungsmethode der Geschwindigkeit der Ketonreactionen, wandten wir uns zur Vergleichung der fetten und cyclischen Ketone. Bei dieser Frage können zwei Gesichtspunkte statt haben. Nach Krafft, welcher die Identität der Configuration der fetten und cyclischen Verbindungen annimmt[2]), darf in diesen Verbindungsreihen kein Unterschied sein. Von den gewöhnlichen Vorstellungen über die freie Rotation der Atome in dem Molekül der fetten Verbindungen und deren Fixation in cyclischen ausgehend, hat der Eine von uns schon vor längerer Zeit[3]) den Schluss gezogen, dass in einigen, keine Seitenkette enthaltenden, cyclischen Verbindungen die Reactionsfähigkeit eine erhöhte sein muss. Vergleichen wir einmal die cyclischen und entsprechenden fetten Ketone! In dem Ketone der bezeichneten Structur können Drehungsmomente eintreten, wenn ein R oder beide R zum Carbonylsauerstoff eine correspondirende Lage einnehmen und mit ihrem Volumen die Ketonreactionen hindern. Ganz anders ver-

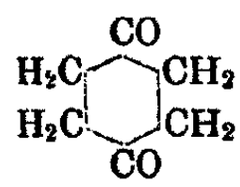


[1]) Diese Berichte 30, 2775 [1897]. [2]) Organ. Chem. 3. Aufl. 396.
[3]) Journ. für prakt. Chem. [2] 61, 435.

hält sich das cyclische Keton, in welchem die R-Gruppen Glieder der Ringes werden. Hier entfernen sich die R-Gruppen von der Einflusssphäre auf den Carbonylsauerstoff, und die Reactionsfähigkeit erhöht sich. Aus den soeben angeführten Erwägungen geht hervor, dass, wenn bei der Ringbildung keine Aenderung im Valenzwinkel eintritt, , die Reactionsfähigkeit solcher cyclischer Ketone, da der übrige Theil des Moleküls sich ausserhalb der Einflusssphäre auf die Carbonylgruppe befindet, der Reactionsfähigkeit des Acetons nahe stehen dürfte. Diese beide Folgerungen — die Erhöhung der Reactionsfähigkeit der cyclischen Ketone im Vergleich zu den entsprechenden fetten Ketonen und die Annäherung der Eigenschaften derselben an die Eigenschaften des Acetons — werden durch auf die sechsgliedrigen cyclischen Verbindungen bezügliche Thatsachen bestätigt.

	Phenylhydrazin	Hydroxylamin
$CH_3.CO.CH_3$	70	82
	58	86
	63	88

Behufs Vergleichung mit *p*-Diketohexamethylen wurde ein Versuch mit Acetonylaceton angestellt, der einen starken Unterschied zwischen diesen Verbindungen zeigte.

	Phenylhydrazin	Hydroxylamin
	63	88
$CH_3.CO.CH_2CH_2CO.CH_3$	22	60

Die Vergleichung der cyclischen und fetten Ketone wurde nicht nur in Bezug auf Phenylhydrazin und Hydroxylamin angestellt, sondern es wurden auch Versuche mit Hydrazin ausgeführt. Wir theilen hier die erhaltenen Zahlenresultate nicht mit, weil es nicht gelang, eine auch nur annähernd genaue Messungsmethode der Geschwindigkeit dieser Reaction auszuarbeiten. Das Quantum des vor

der Reaction nicht verbrauchten Hydrazins bestimmten wir durch Titration mit Säure; aber dieses Verfahren ist nicht genau, da freie Säure das Ketazin zerlegt und das Resultat in Abhängigkeit von der Stärke der Säure wechselt. Nichts desto weniger erhält man, wenn man mit einer und derselben Säure titrirt, unter sich übereinstimmende Zahlen, welche ebenso deutlich, wie die Versuche mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin, für die erhöhte Reactionsfähigkeit der sechsgliedrigen Ringe sprechen.

Die mitgetheilten Thatsachen zeigen, dass die von Vielen getheilte Meinung, dass die cyclische Bindung auf den Charakter der Verbindungen keinen Einfluss hat, nicht richtig ist; ebenso wenig richtig ist die Hypothese Krafft's über die Identität der Configuration der fetten und cyclischen Verbindungen.

Odessa, Universität.

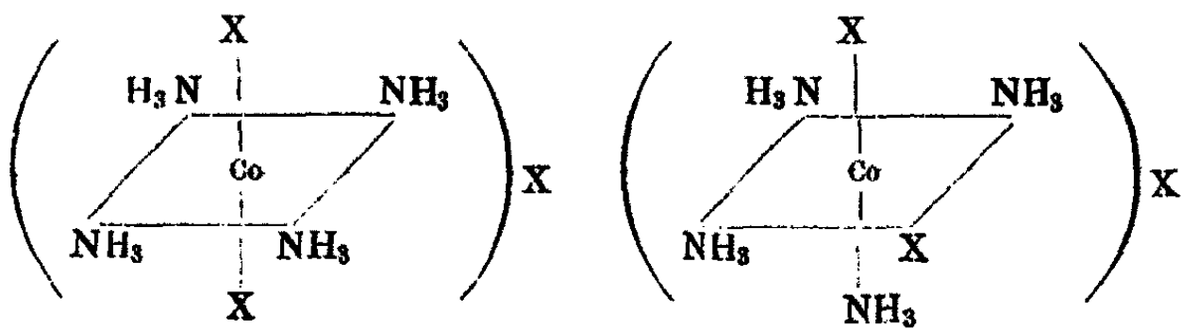
---

264. Alf. Werner: Ueber stereoisomere Kobaltverbindungen.

[I. Mittheilung in der Serie: Ueber Isomerien bei anorganischen Verbindungen.]

(Eingegangen am 22. Mai 1901.)

Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalze, $\left(Co{<}^{Cl_2}_{en_2}\right)X$ [1]), bestehen in zwei isomeren Formen, die sich hauptsächlich durch ihre physikalischen Eigenschaften von einander unterscheiden; die einen sind grün, die anderen violet gefärbt (Praseo- und Violeo-Salze). Ebenso kennt man zwei Reihen von Dinitrotetramminsalzen, $\left(Co{<}^{(NO_2)_2}_{(NH_3)_4}\right)X$ (Flavo- und Croceo-Salze). Die Analogie in der Constitution der Kobaltiaksalze, die diese räthselhaften Isomerien aufweisen, hat dazu geführt, die Letzteren in gleicher Weise zu erklären. Nach den früheren Entwickelungen [2]) sind die beiden Salzpaar-Reihen als stereoisomer aufzufassen und auf folgende typische Raumformeln zurückzuführen:



[1]) en bedeutet Aethylendiamin.

[2]) Zeitschr. für anorgan. Chemie 3, 298 [1893].

Nach der ersten Formel mit 1.6-Stellung der beiden negativen Reste sind die Praseo- und Croceo-Salze gebaut, nach der zweiten, mit 1.2-Stellung der X, die Violeo- und Flavo-Salze. — Wir werden im Folgenden stets die Zahlenbezeichnung anwenden.

Vom weiteren Ausbau der Chemie der Tetramminkobaltiake $\left(Co<\begin{matrix}A_4\\X_2\end{matrix}\right)X$, konnte man neues experimentelles Material zur Begründung der Annahme der räumlichen Isomerie erwarten; dies ist in der That der Fall gewesen, wie sich aus dem Folgenden ergiebt.

In Analogie zu den Dinitritotetramminsalzen, $\left(Co<\begin{matrix}(NO_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)X$, konnten zwei Reihen von Dinitritodiäthylendiaminkobaltsalzen,

$$\left(Co<\begin{matrix}(NO_2)_2\\en_2\end{matrix}\right)X,$$

dargestellt werden, die sich in ihren Eigenschaften vollständig den isomeren Verbindungsreihen mit Ammoniak an die Seite stellen. Die eine Salzreihe besitzt 1.2-, die andere 1.6-Charakter, wie dies aus der später zu gebenden Charakteristik in unzweideutiger Weise hervorgeht.

Man kann die neuen Verbindungen nach verschiedenen Methoden darstellen:

1. Die Nitrite der beiden Salzreihen entstehen durch Einwirkung von Aethylendiamin auf Kaliumkobalthexanitrit, $[Co(NO_2)_6]K_3$.

Der sich hierbei abspielende Bildungsprocess kann in folgender Formulirung zusammengefasst werden:

$$[Co(NO_2)_2]K_3 + 2\begin{matrix}NH_2.CH_2\\NH_2.CH_2\end{matrix} = 3\,KNO_2 + \left(Co<\begin{matrix}en_2\\(NO_2)_2\end{matrix}\right)NO_2.$$

Diese Reaction hat auch theoretisches Interesse, weil sie zeigt, dass man die früher von mir zwischen Doppelsalzen und Metallammoniaken aufgestellten Beziehungen auch experimentell verwirklichen kann.

Wie schon erwähnt, entstehen beim obigen Process die beiden isomeren Nitrite neben einander, dasjenige der 1.2-Reihe (Flavo-) allerdings immer in vorwiegender Menge.

2. Salze der beiden Dinitritoreihen können durch Einwirkung von Nitriten auf Dichlorodiäthylendiaminsalze gewonnen werden:

$$\left(Co<\begin{matrix}Cl_2\\en_2\end{matrix}\right)Cl + 3\,NaNO_2 = 3\,NaCl + \left(Co<\begin{matrix}(NO_2)_2\\en_2\end{matrix}\right)NO_2.$$

Hierbei ist die Natur des Endproductes sehr von den Bedingungen abhängig, unter denen der Umsatz durchgeführt wird. Es ist zunächst hervorzuheben, dass es nicht gleichgültig ist, ob man von den grünen 1.6- oder von den violetten 1.2-Dichlorosalzen ausgeht. Wählt man die Ersteren als Ausgangsproduct, so zeigt es sich, dass um so mehr 1.6-Dinitritosalz gebildet wird, je directer der in der obigen Formu-

lirung wiedergegebene Umsatz stattfindet, d. h. in je concentrirterer Lösung das Natriumnitrit auf das Dichlorosalz einwirkt, oder, wenn an Stelle des Natriumnitrits, Silbernitrit in Reaction tritt. Aber auch unter diesen Umständen entsteht stets 1.2-Dinitritosalz in erheblichem Betrage. In den am besten gelungenen Versuchen konnten 60 pCt. an 1.6-Dinitritosalz erhalten werden. Wir werden später sehen, welchen Ursachen die Bildung der 1.2-Isomeren zuzuschreiben ist.

Ganz anders gestaltet sich das Resultat, wenn man von den violetten Dichlorosalzen ausgeht. Man kann die Bedingungen in beliebiger Weise ändern, Natriumnitrit oder Silbernitrit verwenden, stets ist das Reactionsproduct in weit überwiegendem Betrage (95—97 pCt.) 1.2-Dinitritosalz; daneben entstehen 3—5 pCt. des Isomeren. Dieses Versuchsergebniss kann nur dann interpretirt werden, wenn man die Zugehörigkeit der 1.6-Dinitritosalze zu den grünen Dichlorosalzen und die der 1.2-Salze zu den Violeosalzen annimmt.

3. Die isomeren Dinitritodiäthylendiaminsalze sind auch auf folgendem Wege zugänglich, nämlich durch Einwirkung von Aethylendiamin auf tetranitritodiammin-kobaltsaure Salze, $\left(Co<^{(NO_2)_4}_{(NH_3)_2}\right)R$. Hierbei müssen diese beiden Substanzen folgendermassen mit einander reagiren:

$$\left(Co<^{(NO_2)_4}_{(NH_3)_2}\right)K + 2\,^{NH_2.CH_2}_{NH_2.CH_2} = KNO_2 + 2\,NH_3 + \left(Co<^{en_2}_{(NO_2)_2}\right)NO_2.$$

Je nach den Versuchsbedingungen kann man auch bei diesem Umsatz in Bezug auf die Mengenverhältnisse der sich bildenden Salze ganz verschiedene Resultate erzielen.

4. Der nächste Weg, auf dem die beiden Dinitritoreihen erhalten werden, hat theoretisch hervorragende Bedeutung. Man geht hierbei von zwei neu aufgefundenen Chloronitritodiäthylendiaminsalzreihen, $\left(Co<^{Cl}_{NO_2}>^{}_{en_2}\right)X$, aus. Die Salze der ersten Reihe geben durch Einwirkung von Natrium- oder Silber-Nitrit quantitativ 1.2-Dinitritosalz, während diejenigen der zweiten Reihe quantitativ das 1.6-Isomere entstehen lassen. Der Bildungsprocess lässt sich in folgende Formel kleiden:

$$\left(Co<^{Cl}_{NO_2}>^{}_{en_2}\right)X + 2\,NaNO_2 = NaCl + NaX + \left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)NO_2.$$

5. Die Salze der 1.6-Dinitritoreihe können auch erhalten werden durch Oxydation einer äthylendiaminhaltigen Kobaltchlorürlösung, die mit Natriumnitrit versetzt ist; die Oxydation erfolgt beim Durchleiten

eines Luftstroms. Diese Bildungsweise entspricht vollständig der Entstehung von 1.6-Dinitritotetramminsalzen, $\left(Co<^{(NO_2)_2}_{(NH_3)_4}\right)X$; 1.2-Salz entsteht nach dieser Methode nicht.

6. Die Bildung der beiden Verbindungsreihen ist endlich noch beobachtet worden bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf Chlorodiäthylendiaminammin-kobaltchlorid, $\left(Co<^{Cl}_{NH_3}_{en_2}\right)Cl_2$. Erwärmt man die wässrige Lösung des letzteren Salzes und giebt Natriumnitrit hinzu, so entweicht sehr bald Ammoniak, und das Reactionsproduct ist ein Gemisch von Chloriden und Nitriten der beiden Dinitritoreihen; die Einwirkung erfolgt somit nach folgender Gleichung:

$$\left(Co<^{Cl}_{NH_3}_{en_2}\right)Cl_2 + 3\,NaNO_2 = 3\,NaCl + NH_3 + \left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)NO_2 .$$

Dieser leichte Austritt von Ammoniak ist merkwürdig. Das Gemisch besteht aus etwa je 50 pCt. der Isomeren.

Zur Charakteristik der beiden nach obigen Methoden dargestellten Verbindungsreihen kann Folgendes dienen:

Die 1.2-Dinitritosalze sind in der Regel schwerer löslich als die entsprechenden 1.6-Salze; die Letzteren sind auch heller gefärbt und zeigen die Tendenz, mit Wasser zu krystallisiren, eine Eigenschaft, die den Verbindungen der 1.2-Reihe nicht zukommt.

Folgende Salze sind dargestellt worden:

1.6-Dinitritoreihe:	1.2-Dinitritoreihe:
$\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)NO_2 + 2\,aq$	$\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)NO_2$
$\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)NO_3$	$\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)NO_3$
$\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)Cl + 2\,aq$	$\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)Cl$
$\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)Br + 2\,aq$	$\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)Br$
$\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)J$	$\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)J$
$\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)_2 SO_4$	$\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)_2 SO_4$
$\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)_2 PtCl_4$	$\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)_2 PtCl_4$
$\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)_2 PtCl_6$	$\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)_2 PtCl_6$
	$\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)AuCl_4$

In allen diesen Salzen verhalten sich nur die ausserhalb der Klammer stehenden Säurereste als Ionen, d. h. die Umsetzungen in wässriger Lösung erfolgen in der Regel nach der Gleichung:

$$\left(Co{<}^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)X + RY = \left(Co{<}^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)Y + RX\,.$$

Die Salze zeigen keine Nitritreaction, mit Ausnahme des Nitrits. Man kann auch wässrige Lösungen der zu Grunde liegenden beiden Basen (aus Chlorid mit AgOH) darstellen. Die Lösungen der Basen zeigen starken Alkalicharakter. Mit dem ganzen Verhalten steht auch die molekulare, elektrische Leitfähigkeit der Salze in Uebereinstimmung, die bei $v = 1000$ etwa $90-100$ Einheiten beträgt, d. h. der Leitfähigkeit von zweiionigen Salzen entspricht.

Im chemischen Verhalten der Salze ist bei der Einwirkung von Salzsäure ein auffallender Unterschied zu bemerken. Werden 1.2-Dinitritosalze mit Salzsäure erhitzt, so gehen sie in Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalz über; dabei gelingt es nicht, ein Zwischenproduct, $\left(Co{<}^{NO_2}_{Cl}{}^{}_{en_2}\right)X$, zu fassen. Die beiden Nitritgruppen scheinen gleichzeitig durch Chlor ersetzt zu werden. Ganz anders verhalten sich die 1.6-Dinitritoverbindungen; dieselben gehen hierbei in Salze der Form $\left(Co{<}^{NO_2}_{Cl}{}^{}_{en_2}\right)X$ über; diese Salze sind kirschroth gefärbt, und ihre Bildung kann als bequemer Nachweis für 1.6-Dinitritosalze benutzt werden, weil die isomeren Salze, in derselben Weise behandelt, zuerst eine tiefbraune und dann eine grüne Färbung geben.

Alle diese Eigenschaften stimmen so vollkommen mit denjenigen der isomeren Dinitritotetramminsalze überein, dass an der vollkommenen Analogie in der Constitution der sich entsprechenden Aethylendiamin- und Ammoniak-Verbindungen nicht gezweifelt werden kann. Von Interesse mag es sein, dass sich 1.6-Dinitritodiäthylendiaminsalze direct in 1.2-Salze umlagern können, was bei den Verbindungen der Ammoniakreihe nicht beobachtet worden ist. Diese Beobachtungen bedürfen allerdings noch einer genauen Controlle. Folgendes scheint nach den bis jetzt von E. Humphrey angestellten Versuchen dem Sachverhalt zu entsprechen. Während 1.6-Dinitritonitrat aus einer wässrigen Lösung, sogar nach mehrmaligem Eindampfen auf dem Wasserbade oder auf freier Flamme, unverändert auskrystallisirt, wird das entsprechende Sulfat durch Eindampfen seiner Lösung fast vollständig in 1.2-Dinitritosulfat umgelagert. Diese Umwandlung geht so weit, dass es E. Humphrey, trotz wiederholter Versuche, nie gelungen ist, die zur genauen Charakterisirung nothwendige Menge des 1.6-Salzes zu erhalten. Das 1.6-Dinitritojodid zeigt eine ähnliche,

wenn auch geringere Umwandlungsfähigkeit. Diese Umlagerungen sind möglicherweise mit dem grossen Unterschied in der Löslichkeit der entsprechenden Salze der beiden Reihen in Beziehung zu bringen. Das Sulfat und Jodid der 1.2-Reihe sind nämlich viel weniger löslich als die entsprechenden Salze der 1.6-Reihe, und nur sie zeigen den erwähnten Uebergang, während bei den Nitriten und Nitraten, wo der Löslichkeitsunterschied viel geringer ist, eine Umwandlung bis jetzt nicht beobachtet wurde.

Nach Jörgensen's neuester Ansicht[1]) hat man die Salze der 1.6-Reihe als,

$\left(Co\begin{matrix}O.NO\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)X$, und die 1.2-Salze als, $\left(Co\begin{matrix}O.NO\\O.NO\\en_2\end{matrix}\right)X$ [2]),

zu formuliren. Das Hauptargument, auf das sich diese Annahme von Jörgensen stützt, ist das verschiedene Verhalten der Salze der beiden Reihen gegenüber Salzsäure. Die Salze der ersteren tauschen hierbei, wie schon erwähnt wurde, einen der NO_2-Reste leicht gegen Chlor aus, nach folgender Reactionsgleichung:

$$\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)X + HCl = HNO_2 + \left(Co\begin{matrix}NO_2\\Cl\\en_2\end{matrix}\right)X,$$

während die 1.2-Salze, wenn Einwirkung stattfindet, beide NO_2-Gruppen austreten lassen, wobei Dichlorosalz gebildet wird. Da eine mineralsaure Lösung vorliegt, so entsteht die unter diesen Bedingungen allein beständige grüne Dichloro-Reihe:

$$\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)X + 2\,HCl = 2\,HNO_2 + \left(Co<^{Cl_2}_{en_2}\right)X.$$

Dieses verschiedene Verhalten der isomeren Salze kann durch die Annahme von Jörgensen erklärt werden, darüber herrscht kein Zweifel; dass dasselbe jedoch eher zu Gunsten dieser, als irgend einer anderen Auffassung sprechen würde, kann nicht behauptet werden. Wir wissen aus der organischen Chemie, wie sehr sich Ortsisomere in Bezug auf die Reactionsfähigkeit einzelner Atomgruppen unterscheiden können, und ähnliches ist auch in den hier erörterten Fällen, in denen es sich ebenfalls um eine Art von Stellungsisomerie [3]) handelt, zu erwarten.

---

[1]) Zeitschr. für anorg. Chem. 19, 149 [1899].

[2]) Auch die Formel, $\left(Co\begin{matrix}NO_2\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)X$, wird von Jörgensen als möglich hingestellt; sie führt aber zu noch grösseren Schwierigkeiten als die hier besprochene.

[3]) *Cis-* und *Trans*-Stellung.

Wie gewagt es übrigens ist, aus einer einzigen Reaction so weit tragende Schlüsse zu ziehen, wie es Jörgensen in diesem Falle gethan hat, kann ich an den in Frage stehenden Verbindungen zeigen.

Die beiden Dinitritoreihen zeigen gegenüber Salpetersäure ein Verhalten, durch welches der Argumentation von Jörgensen der Boden vollständig entzogen wird. Sowohl 1.6-(Croceo-) als auch 1.2-(Flavo-)-Dinitritosalze entbinden unter der Einwirkung von Salpetersäure nur eine NO_2-Gruppe und gehen dabei in Nitratonitrito-Verbindungen über, aus deren wässriger Lösung durch Salzsäure identische Chloronitritosalze erhalten werden:

$$\left(Co\begin{matrix}(NO_2)\\ en_2\end{matrix}\right)X + HNO_3 = HNO_2 + \left(Co\begin{matrix}NO_2\\ NO_3\\ en_2\end{matrix}\right)X$$

1.2 und 1.6.

$$\left(Co\begin{matrix}NO_3\\ NO_2\\ en_2\end{matrix}\right)X + HCl + aq = HNO_3 + \left(Co\begin{matrix}NO_2\\ Cl\\ en_2\end{matrix}\right)X + aq.$$

Dieser Austritt von nur einer NO_2-Gruppe aus 1.2-Salzen ist nicht nur für die 1.2-Dinitritodiäthylendiaminkobaltsalze, sondern auch für die 1.2-Dinitritotetramminkobaltsalze $\left(Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\ (NH_3)_4\end{matrix}\right)X$, nachgewiesen worden.

Hieraus ergiebt sich, dass von einem principiellen Unterschied in der Reactionsfähigkeit der Nitritgruppen in den 1.6- und den 1.2-Dinitritosalzen nicht mehr gesprochen werden kann, die beiden Verbindungsreihen zeigen diesbezüglich höchstens einen graduellen Unterschied.

Durch diesen Nachweis werden die Constitutionsformeln von Jörgensen endgültig zurückgewiesen, denn das nach dem soeben erörterten Verfahren ($HNO_3 + ClH$) gewonnene Chloronitritosalz giebt mit Natriumnitrit quantitativ 1.6-Dinitritosalz (Croceo-), was mit der Formulirung von Jörgensen im Wiederspruch steht. Dieses Chloronitritosalz müsste nämlich, um sowohl aus 1.2-$\left(Co\begin{matrix}O.NO\\ O.NO\\ en_2\end{matrix}\right)X$ als auch aus 1.6-Dinitritosalzen $\left(Co\begin{matrix}O.NO\\ NO_2\\ en_2\end{matrix}\right)X$ entstehen zu können, folgender Formel $\left(Co\begin{matrix}O.NO\\ Cl\\ en_2\end{matrix}\right)X$ entsprechen, und der Umsatz mit Natriumnitrit müsste infolgedessen folgendermaassen verlaufen:

$$\left(Co\begin{matrix}O.NO\\ Cl\\ en_2\end{matrix}\right)X + NaNO_2 = \left(Co\begin{matrix}O.NO\\ NO_2\\ en_2\end{matrix}\right)X + NaCl.$$

1.6-Croceo.

Dies ist aber unmöglich, weil eine isomere Chloronitritoreihe besteht, die mit Natriumnitrit quantitativ 1.2-(Flavo-)Salz $\left(Co\begin{matrix}O.NO\\O.NO\\en_2\end{matrix}\right)X$ giebt, und der somit nach der Jörgensen'schen Auffassung nur die Constitution $\left(Co\begin{matrix}O.NO\\Cl\\en_2\end{matrix}\right)X$ zukommen könnte.

Zur Erklärung der hier vorliegenden Isomerien bleibt somit nur die von mir aufgestellte Annahme verschiedener räumlicher Anordnung übrig, die auch sämmtlichen Thatsachen in möglichst einfacher Weise gerecht wird. Bevor wir jedoch alle Gründe zusammenfassen, die für diese Annahme sprechen, sollen die isomeren Chloronitritoreihen $\left(Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)X$, deren schon Erwähnung gethan wurde, näher beleuchtet werden.

Es giebt ein neutrales und ein saures Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid der grünen Reihe:

$$\left(Co<\begin{matrix}Cl_2\\en_2\end{matrix}\right)Cl \text{ und } \left(Co<\begin{matrix}Cl_2\\en_2\end{matrix}\right)Cl + HCl + 4\,aq.$$

Die wässrigen Lösungen dieser beiden Salze verhalten sich ganz verschieden gegenüber Natriumnitrit. Aus derjenigen des sauren Chlorids entsteht ein ziemlich schwer lösliches, grünes Nitrit:

$$\left(Co<\begin{matrix}Cl_2\\en_2\end{matrix}\right)Cl + HCl + 2\,NaNO_2$$
$$= 2\,NaCl + HNO_2 + \left(Co<\begin{matrix}Cl_2\\en_2\end{matrix}\right)NO_2.$$

Dieses Nitrit ist in feuchtem Zustande nur bei Gegenwart von, wenn auch geringen Mengen, Säure beständig; vollkommen säurefrei lässt es sich nur in absolut trocknem Zustand einige Zeit unverändert aufbewahren.

Sobald das Nitrit, bei Abwesenheit jeglicher Säure mit Wasser in Berührung kommt, schlägt die Farbe von grün in leuchtend gelbroth um; der Farbenumschlag entspricht folgender intramolekularen Umlagerung:

$$\left(Co<\begin{matrix}Cl_2\\en_2\end{matrix}\right)NO_2 = \left(Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)Cl,$$

die wahrscheinlich unter zeitweiser Bildung eines Zwischenproductes vor sich geht, welches einer Aquoreihe angehören kann:

$$\left(Co<\begin{matrix}Cl_2\\en_2\end{matrix}\right)NO_2 + H_2O = \left(Co\begin{matrix}Cl\\OH_2\\en_2\end{matrix}\right)\begin{matrix}Cl\\NO_2\end{matrix}$$
$$\dashrightarrow \left(Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)Cl + H_2O.$$

Unter Berücksichtigung der grossen Umlagerungstendenz des Dichlorodiäthylendiaminkobaltnitrits kann es nicht mehr überraschen, dass man, vom neutralen Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid ausgehend, beim Zusammenbringen mit Natriumnitrit nicht mehr das grüne Nitrit, sondern sofort dessen rothes Umlagerungsproduct erhält.

Der Process vollzieht sich so, dass man ohne Kenntniss des Vorausgehenden annehmen könnte, derselbe spiele sich nach folgender Gleichung ab:

$$\left(Co<^{Cl_2}_{en_2}\right)Cl + NaNO_2 = NaCl + \left(Co<^{Cl}_{NO_2}{}^{}_{en_2}\right)Cl,$$

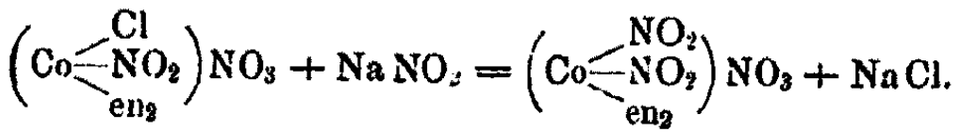
was aber nicht der Fall ist. Nichtsdestoweniger bleibt der Umsatz, auch nachdem er auf Grund der obigen Versuche klargelegt erscheint, auffallend genug; bei der praktischen Durchführung desselben, die wir stets in der Weise bewerkstelligten, dass wir in concentrirten Lösungen von Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid mit Natriumnitritstangen herumrührten, erzeugt das sich lösende Natriumnitrit in der grünen Flüssigkeit scharf sich abhebende gelbrothe Striemen; zum Schluss wird die Lösung vollständig ziegelroth und erstarrt dann zu einem Krystallbrei.

Das abgeschiedene Product ist ein unreines Chloronitritodiäthylendiaminkobaltchlorid, $\left(Co<^{Cl}_{NO_2}{}^{}_{en_2}\right)Cl$, das durch Lösen und Umfällen mit Salzsäure gereinigt werden kann. Aus dem Chlorid, welches in Wasser leicht löslich ist, lassen sich durch geeignete Fällungsmittel, Säuren oder Salze, die verschiedensten Salze darstellen.

Da, wie schon erwähnt, neben diesen so gewonnenen Salzen damit isomere Verbindungen aufgefunden worden sind, die structuell in derselben Weise aufgebaut sind, d. h. ebenfalls ein complexes Radical, $\left(Co<^{Cl}_{NO_2}{}^{}_{en_2}\right)$, enthalten, so mögen zur Unterscheidung der beiden Körperreihen, die auf obigem Wege entstandenen, weil mit den 1.2-Dinitritodiäthylendiaminsalzen in naher Beziehung stehend, als 1.2-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltsalze bezeichnet werden.

Das 1.2 Chloronitritodiäthylendiaminkobaltnitrat erleidet beim längeren Kochen seiner wässrigen Lösung eine Veränderung. Die rothe Farbe der Flüssigkeit geht in braun über, und aus der concentrirten Lösung krystallisirt eine Verbindung in ausserordentlich charakteristischen, scharfkantigen, quergestreiften, ovalflächigen Gestalten von braunrother Farbe aus. Die Analyse dieser Substanz ergiebt die gleiche Zusammensetzung wie für das Ausgangsmaterial. Weist aber schon der äussere Habitus auf eine von der ursprünglichen verschiedene Verbindung hin, so wird die Isomerie durch das Verhalten

gegenüber Natriumnitrit vollkommen sichergestellt. Beide Verbindungen, Ausgangsmaterial und Umlagerungsproduct, welches letztere wir 1.6-Chloronitritrodiäthylendiaminkobaltnitrat nennen wollen, reagiren nach folgender Gleichung:

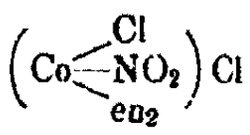
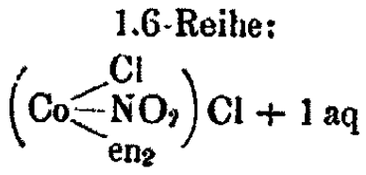
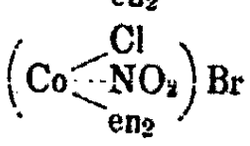
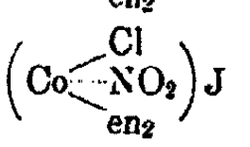
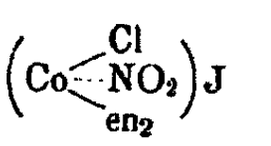
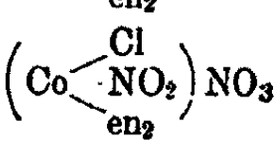
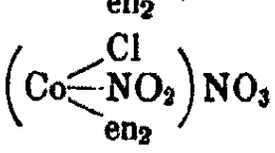
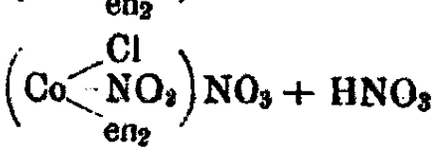
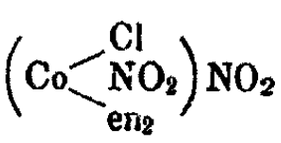
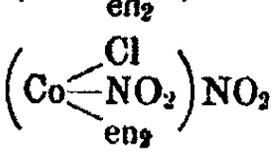
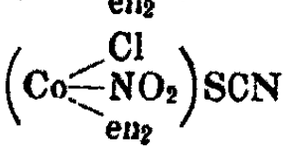
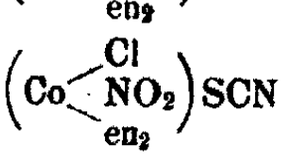


Die gebildeten Dinitritodiäthylendiaminsalze sind jedoch nicht identisch, sondern verschieden.

Aus den 1.2-Chloronitritodiäthylendiaminsalzen entstehen 1.2-Dinitritosalze, während aus den 1.6-Chloronitritodiäthylendiaminsalzen sich 1.6-Dinitritosalze bilden. Es liegt auf der Hand, dass man zur Ueberführung der Chloronitritosalze in Dinitritosalze nicht an die Nitrate gebunden ist, sondern dass man in gleicher Weise mit jeglichem anderen Salze arbeiten kann. Um vom 1.6-Chloronitritodiäthylendiaminnitrat ausgehend zu den anderen Salzen zu gelangen, verwandelt man dasselbe zunächst in Jodid, indem man dessen heisse, wässrige Lösung mit Jodkalium fällt. Das Jodid setzt man durch Verreiben mit einem Ueberschuss von Chlorsilber in Chlorid um.

Aus den concentrirten Lösungen des leichtlöslichen Chlorids kann man durch Fällen mit entsprechenden Reactionsmitteln die verschiedensten Salze gewinnen.

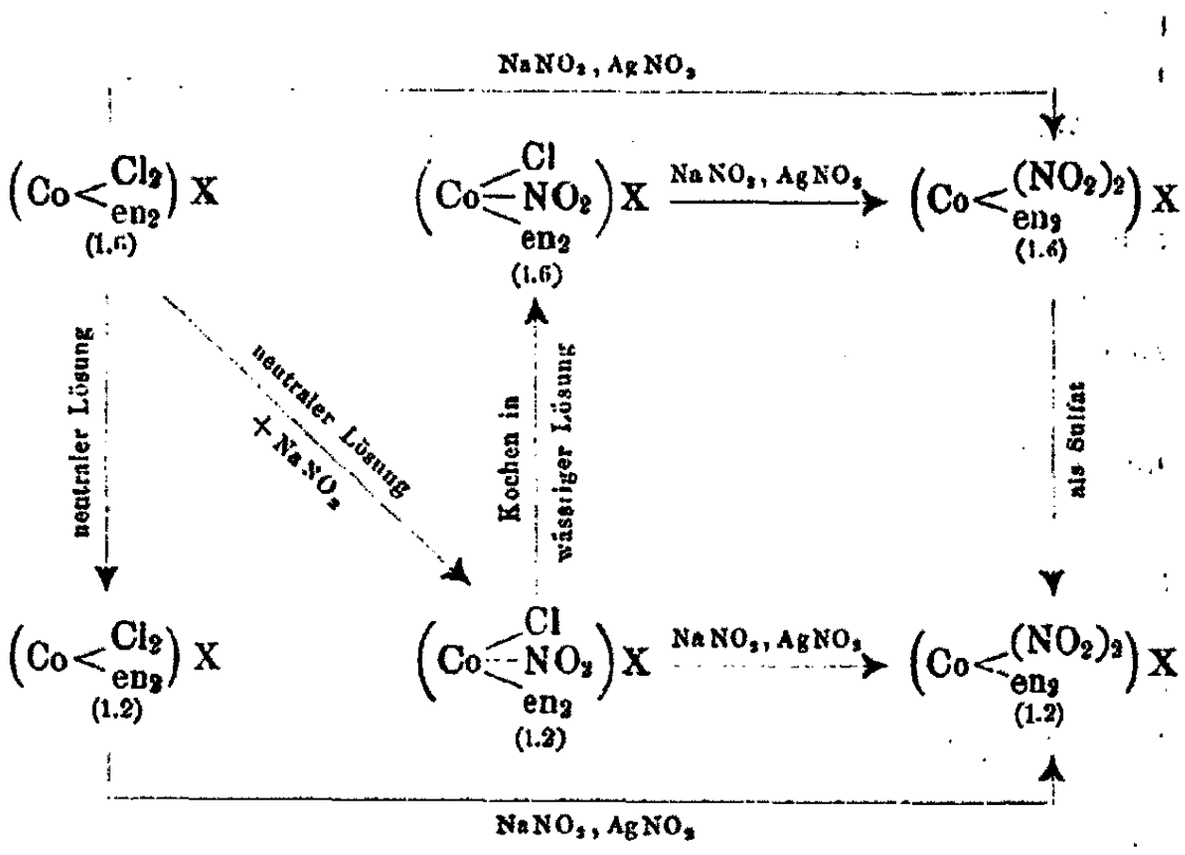
Beim Vergleich der Salze der beiden isomeren Verbindungsreihen, ergiebt sich in Bezug auf die Zusammensetzung folgendes Bild:

1.2-Reihe:	1.6-Reihe:
	
	
	
	
	
	
	

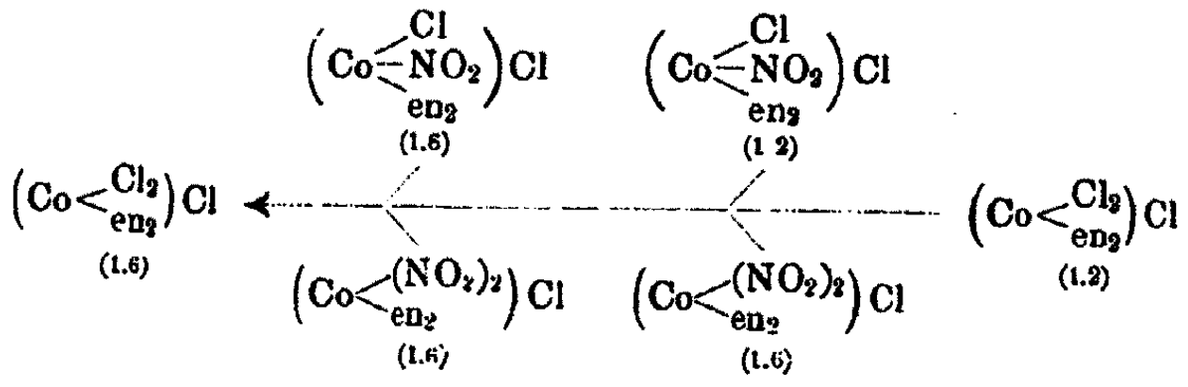
Es tritt somit auch hier in der 1.6-Reihe die Tendenz zur Bildung von Additionsverbindungen (Hydrat des Chlorids, saures Nitrat) hervor, was bei der 1.2-Reihe nicht der Fall ist; die additionellen Moleküle können aus den Verbindungen ohne Aenderung der Function der zum complexen Radical gehörigen Componenten entfernt werden.

In der Farbe unterscheiden sich die beiden Verbindungsreihen durch das starke Vorherrschen von Roth in der 1.2-Reihe gegenüber dem mehr gelben Ton in der 1.6-Reihe, wenn man die Grundfarbe der beiden als orangeroth bezeichnet.

Um das Bild der Chemie der Chloronitritoverbindungen zu vervollständigen, möge noch einmal hervorgehoben werden, dass die 1.6-Chloronitritreihe sowohl aus 1.2- als auch aus 1.6-Dinitritsalzen erhalten werden kann. Aus den Letzteren bildet sie sich bei der schon erwähnten Einwirkung von Salzsäure, aus den 1.2-Salzen durch Behandeln mit Salpetersäure und Zusatz von Salzsäure zur warmen wässrigen Lösung des gebildeten Reactionsproductes. Folgende Zusammenstellung zeigt die wichtigsten genetischen Beziehungen zwischen den bis jetzt besprochenen Verbindungen:



Der Thatsache, dass durch genügend energische Einwirkung sämmtliche besprochenen Verbindungen in die grüne Dichlororeihe übergehen, giebt noch folgendes ergänzendes Bild Ausdruck und zeigt gleichzeitig, dass diese Umsetzungen für Configurationsbestimmungen nicht maassgebend sein können:



Nach dem Vorausgehenden sind nun 3 Paare isomerer Verbindungsreihen bekannt; sie entsprechen folgenden Formeln: $\left(Co<^{Cl_2}_{en_2}\right)X$, $\left(Co<^{Cl}_{NO_2}{}_{en_2}\right)X$ und $\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)X$; als viertes Beispiel reihen sich die Dinitritotetramminsalze, $\left(Co<^{(NO_2)_2}_{(NH_3)_4}\right)X$, an, für die alles das gilt, was für die beiden $\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)X$-Reihen maassgebend ist[1]).

Für die Beurtheilung der Isomeriefrage sind die Beziehungen der beiden Dichloro- und Chloronitrito-Reihen zu den Dinitritoreihen von Bedeutung.

Wichtig sind dabei folgende Thatsachen:

1. Aus 1.2-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid entsteht mit Silbernitrit fast quantitativ 1.2-Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrit.

2. Aus 1.6-Dichlorosalz entsteht unter denselben Bedingungen bis zu 60 pCt. an 1.6-Dinitritosalz.

3. Aus 1.2-Chloronitritosalz entsteht durch $NaNO_2$ oder $AgNO_2$ nur 1.2-Dinitritoverbindung.

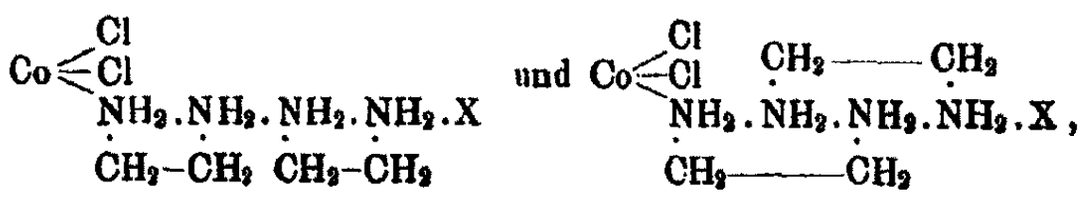
4. Aus 1.6-Chloronitritosalz bildet sich unter denselben Bedingungen nur 1.6-Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrit.

5. Sowohl aus 1.2- als auch aus 1.6-Dinitritosalzen kann man eine Nitritogruppe eliminiren; hierbei gelangt man zur gleichen Chloronitritoreihe.

Diesen genetischen Beziehungen kann man nur dann vollständig Rechnung tragen, wenn man annimmt, dass dem Auftreten der verschiedenen isomeren Reihen dieselbe Ursache zu Grunde liegt, denn es könnte sonst unmöglich eine solche Abhängigkeit zwischen den Isomerieerscheinungen in den verschiedenen Reihen zu Tage treten,

[1]) Die isomeren Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltsalze $\left(Co<^{(SCN)_2}_{en_2}\right)X$ zeigen abweichende Verhältnisse und bleiben darum hier unberücksichtigt.

wie dies der Fall ist. Auf eine detaillirte Kritik der von Jörgensen für die Dichlorosalze aufgestellten eigentümlichen Constitutionsformeln,



und

kann deshalb so lange verzichtet werden, bis deren Beziehungen zu den im Vorhergehenden als unrichtig erwiesenen Formeln, $\left(Co\begin{matrix}O.NO\\O.NO\\en_2\end{matrix}\right)X$ und $\left(Co\begin{matrix}O.NO\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)X$, von ihrem Autor dargelegt sein werden.

Zur Orientirung in den experimentellen Ergebnissen müssen noch diejenigen Umsetzungen beleuchtet werden, bei denen Uebergänge der beiden Verbindungsgruppen (1.2 und 1.6) in einander stattfinden, da diese es sind, die den allgemeinen Ueberblick über die im übrigen einfachen Verhältnisse erschweren und die bei unrichtiger Interpretation geeignet sind, das ganze Gebiet in ausserordentlichem Maasse zu compliciren[1]). Einer der wichtigsten Befunde dieser Art ist die Entstehung von 1.2-Chloronitritoverbindungen aus neutralem 1.6-Dichlorochlorid. So eigentümlich diese Reaction auf den ersten Blick erscheint, so steht sie doch in Uebereinstimmung mit dem sonstigen Verhalten der letzteren Verbindung; dieselbe geht nämlich in neutraler wässriger Lösung in 1.2-Dichlorochlorid über; durch Eindampfen ihrer wässrigen Lösung wird nämlich das 1.2-Dichlorochlorid dargestellt.

Im Ferneren muss es auffallen, dass aus 1.6-Dichlorodiäthylendiaminchlorid mit Silbernitrit nur etwa 60 pCt. der zugehörigen Dinitritoreihe erhalten werden. Bedenkt man aber, dass als Zwischenproduct hierbei 1.6-Dichlorodiäthylendiaminnitrit entstehen muss:

$$\left(Co<\begin{matrix}en_2\\Cl_2\end{matrix}\right)Cl + AgNO_2 = AgCl + \left(Co<\begin{matrix}en_2\\Cl_2\end{matrix}\right)NO_2,$$

dessen ausserordentliche Umlagerungsfähigkeit zu 1.2-Chloronitritodiäthylendiaminchlorid:

$$\left(Co<\begin{matrix}en_2\\Cl_2\end{matrix}\right)NO_2 \dashrightarrow \left(Co\begin{matrix}en_2\\Cl\\NO_2\end{matrix}\right)Cl,$$

schon hervorgehoben worden ist, so kann auch diese Thatsache nicht mehr überraschen; wir haben durch speciell angestellte Versuche nachgewiesen, dass die letztere Verbindung mit Silbernitrit ausschliesslich 1.2-Dinitritosalz liefert.

---

[1]) Vergleiche hierzu Jörgensen: Zeitschr. für anorgan. Chem. 14, 404.

Aus 1.2-Dinitritosalz entsteht durch Einwirkung von Salzsäure 1.6-Dichlorochlorid. Ein anderes Versuchsergebniss kann hierbei nicht erwartet werden, weil die 1.2-Dichlorosalze durch Mineralsäuren ausserordentlich rasch in die 1.6-Isomeren übergeführt werden. Dass aus 1.2-Dinitritoverbindungen durch Salpetersäure und Salzsäure 1.6-Chloronitritosalze gebildet werden, entspricht der viel grösseren Stabilität der Glieder dieser Verbindungsreihe. Dieselbe kommt auch dadurch zur Geltung, dass die Salze der 1.2-Reihe von Salzsäure viel leichter in Dichlorosalz übergehen als die Isomeren und sich durch Kochen ihrer wässrigen Lösung in die 1.6-Isomeren umwandeln. Diesen Stabilitätsverhältnissen entspricht es auch, wenn in der Ammoniakreihe bis jetzt die labilen Formen (1.2-Chloronitritotetramminsalze) nicht aufgefunden worden sind.

Diese »Umlagerungen« erscheinen bei Annahme räumlicher Isomerie um so leichter verständlich, als sich bekanntlich die *Cis-Trans*-Isomeren der organischen Chemie in dieser Beziehung ganz gleich verhalten. Zu dieser räumlichen Auffassung werden wir auch auf Grund folgender Schlussfolgerungen geführt, die sich aus dem uns zur Verfügung stehenden experimentellen Thatsachenbestand ableiten lassen:

1. Die Isomerie der Dinitritosalze ist unabhängig von der Gegenwart der Aethylendiaminmoleküle, weil die entsprechenden Ammoniakverbindungen dieselbe Isomerie zeigen.

2. Die Isomerie der Dinitritodiäthylendiaminsalze muss dieselbe Ursache haben wie diejenige der Dichlorodiäthylendiaminsalze, weil aus den 1.2-Dichlorosalzen fast ausschliesslich 1.2-Dinitrito- und aus den 1.6-Dichloro-Verbindungen, selbst in neutraler Lösung, bis zu 60 pCt. die 1.6-Dinitritosalze gebildet werden.

3. Aus 1 und 2 folgt, dass die Isomerie der Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalze nicht durch die Gegenwart der Aethylendiaminmoleküle bedingt sein kann.

Diese drei Folgerungen führen uns zum Resultat, dass die Ursache der vorliegenden Isomerie unabhängig sein muss von der speciellen Constitution des Aethylendiamins und der Nitritogruppen; d. h. dass überhaupt keine Constitutionsisomerie vorliegen kann.

Es bleibt somit als einzige Erklärungsmöglichkeit die Annahme von Configurationsisomerie zur Verfügung; für deren bildliche Darstellung gewähren die am Anfang dieser Abhandlung gegebenen Oktaëderformeln, die auch im Sinne von *Cis-Trans*-Isomerie gedeutet werden können, einen prägnanten Ausdruck.

Mit den entwickelten räumlichen Formeln stehen die Eigenschaften der Verbindungen, die gleichzeitige Entstehung der isomeren Dinitritoreihen aus $Co(NO_2)_6K_3$ und $Co<^{(NO_2)_4}_{(NH_3)_2}K$, die leichte Umwandel-

barkeit der Isomeren in einander und endlich die genetischen Beziehungen der verschiedenen isomeren Reihen zu einander in bester Ueberstimmung.

Das experimentelle Material zu den obigen Entwickelungen ist in den folgenden Abhandlungen zusammengestellt.

Universitätslaboratorium Zürich. Mai 1901.

265. Alf. Werner und Ed. Humphrey: Ueber stereoisomere Dinitritodiaethylendiaminkobaltsalze, $\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)X$.

[II. Mittheilung in der Serie: Ueber Isomerien bei anorganischen Verbindungen.]

(Eingegangen am 22. Mai 1901.)

Von den für die Darstellung der Dinitritodiaethylendiaminkobaltsalze in Betracht kommenden Methoden, möge hier nur diejenige beschrieben werden, nach der wir die Hauptmenge des zur Untersuchung gebrauchten Substanzenmaterials gewonnen haben. Es ist dies die Einwirkung von Aethylendiamin auf Kalium-Hexanitritokobaltat, $Co(NO_2)_6K_3$.

Die Reaction vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$Co(NO_2)_6K_3 + 2\,\begin{matrix}NH_2-CH_2\\ NH_2-CH_2\end{matrix} = 3\,KNO_2 + \left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)NO_2.$$

Das Verfahren ist folgendes:

20 g $Co(NO_2)_6K_3$ werden mit 40 g Wasser auf 60° erwärmt und dazu 6.5 g Aethylendiaminmonohydrat gegeben. Das Gemisch wird über freier Flamme einige Minuten erhitzt, wobei die Reaction, gewöhnlich bei 66°, unter Aufschäumen vor sich geht. Das in Wasser unlösliche Doppelnitrit löst sich im Aethylendiamin zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, unter Abscheidung von etwas grünem Kobaltoxyd. Aus der filtrirten Lösung erhält man bei fractionirter Krystallisation zwei Dinitritodiaethylendiaminkobaltinitrite, manchmal auch etwas Triaethylendiaminkobaltnitrit. Die letzte Krystallisation enthält nur noch Kaliumnitrit, und die Mutterlauge derselben ist in der Regel eine dicke Flüssigkeit, die nicht mehr zur Krystallisation gebracht werden kann.

Wenn die einzelnen Krystalle der beiden isomeren Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrite rein sind, so lassen sie sich gut von einander unterscheiden. 1.2-Nitrit ist dunkelbraun und verwittert nicht, 1.6-Nitrit dagegen enthält 2 Moleküle Wasser und geht durch Verwittern in ein mattes, hellgoldenfarbiges Salz über. Da aber

beide Salze oft Mischkrystalle bilden, die durch Verwittern dunklere Salze geben, oder aber, wenn sehr viel 1.2-Salz dabei ist, gar nicht verwittern, so führt diese Trennungsweise nur zum Theil zum Ziele. Man führt deshalb die, so gut als möglich getrennten Nitrite, durch Versetzen ihrer wässrigen Lösungen mit Salpetersäure in Nitrate über und fractionirt Letztere, die durch Krystallgestalt und Löslichkeit sehr verschieden von einander sind.

Die Ausbeute an Dinitritosalz beträgt etwa 80 pCt. der theoretischen, wovon 60 pCt. der 1.2-Reihe (Flavo-) und nur 20 pCt. (manchmal auch weniger) der 1.6-Reihe zugehören.

I. 1.2-Dinitritodiaethylendiaminkobaltsalze $\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)$ X.

Nitrit, $\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)NO_2$.

Bei der fractionirten Krystallisation kommt das Nitrit der 1.2-Reihe, weil es in Wasser schwerer löslich ist und sich ausserdem in viel grösserer Menge vorfindet als das Isomere, zuerst heraus. Es ist ein dunkelbraunes, fast schwarzes, gut krystallisirendes Salz. Gewöhnlich sind die Krystalle matt und stellen rhombische Prismen dar, die an beiden Enden zugespitzt sind; sie erinnern in ihrer Gestalt ausserordentlich an einen Beilkopf der Steinzeit. Andere Krystalle sind wirkliche Rhomben. Sämmtliche sind sehr scharf ausgebildet und besitzen oft eine horizontale Streifung an den Prismenflächen. Das Salz ist wasserfrei, auch beim Erhitzen auf 110° zeigt es keinen Gewichtsverlust.

0.2953 g Sbst.: 0.1438 g $CoSO_4$. — 0.1165 g Sbst.: 33.25 ccm N (17°, 720 mm corr.)

$CoC_4H_{16}N_7O_6$. Ber. Co 18.61, N 30.96.
Gef. » 18.51, » 31.28.

Das Nitrit ist dimorph. Bei raschem Abkühlen seiner wässrigen Lösung erscheint es oft in hellbraunen Nadeln, die einzeln oder zu Drusen vereinigt sind. Dass nur eine dimorphe Form vorliegt, wird durch die Möglichkeit der Umwandlung beim Umkrystallisiren und dadurch festgestellt, dass die beiden Formen ganz gleiche Nitrate, Chloride u. s w. liefern. Die Umwandlung der Krystalle wird durch folgenden Versuch illustrirt.

1 g reine dunkle Krystalle, aus heissem Wasser umkrystallisirt, gaben zunächst Nadeln, dann einige derbe Krystalle und beim weiteren Eindampfen nur noch Nadeln. In ähnlicher Weise wurden Nadeln, durch zweimalige Umkrystallisation, fast vollständig in die dunkle Modification umgewandelt.

Analyse der Nadeln:

0.1883 g Sbst.: 0.0933 g $CoSO_4$. — 0.1200 g Sbst.: 33.3 ccm N (18°, 720 mm corr.)

Ber. Co 18.61, N 30.96.
Gef. » 18.67, « 31.27.

Für die elektrische Leitfähigkeit in wässriger Lösung wurden folgende Werthe gefunden.

v	μ_1	μ_2	μ
64	70.56	70.50	76.53
128	82.33	82.15	82.24
256	85.95	85.64	85.81
512	87.68	88.27	87.98
1024	90.15	90.47	90.31.

Durch verdünnte Säuren wird die ionisirbare Nitritgruppe als salpetrige Säure ausgeschieden, doch gelingt es auf diesem Weg nicht, zu anderen Salzen zu gelangen, weil ein Theil der salpetrigen Säure in Salpetersäure übergeht und sich hierdurch schwerlösliches Nitrat bildet. Mehrere Versuche, das Chlorid durch Einwirkung von Salzsäure auf das Nitrit darzustellen, hatten keinen Erfolg; das Hauptproduct war immer Nitrat.

Nitrat, $\left(Co<_{en_2}^{(NO_2)_2}\right)NO_3$.

1.2-Dinitritodiaethylendiaminkobaltinitrat bildet sich leicht bei der Einwirkung von Salpetersäure oder Salzsäure auf das Nitrit; durch Zusatz von Salpetersäure zu einer concentrirten Lösung des Nitrits fällt es aus.

Das Nitrat ist eines der charakteristischsten Salze der ganzen Reihe und eignet sich sehr gut zur Unterscheidung von dem Isomeren.

Zur Darstellung löse man 40 g Nitrit in warmem Wasser, tropfe Salpetersäure zu, bis ein weiterer Zusatz von Säure keine Gasentwickelung mehr hervorruft, kühle die Flüssigkeit zur vollständigen Abscheidung des Salzes ab und krystallisire dasselbe aus Wasser um. Nach einmaliger Krystallisation ist das Salz rein; bei langsamer Abscheidung erhält man es in Form von 1—2 cm langen, glänzenden, vierseitigen, schräg abgeschnittenen Prismen von hellbrauner Farbe mit einem stark ausgeprägten Dichroïsmus von gelb nach braun. (Bei auffallendem Licht gelb mit Seidenglanz, wie Rohseide, bei durchgehendem Licht braun.) Die schönsten und grössten Krystalle sind in der Regel hohl, d. h. sie haben dann nur vier prismatische Wände und keine Endbegrenzung, was auf eine complicirte Art von Zwillingsbildung hindeutet. Die Prismenflächen sind manchmal vertical gestreift. Bei raschem Abkühlen krystallisirt das Nitrat auch

in mehr nadelförmigen Krystallen, die aber flache Endflächen haben und nie zugespitzt sind.

Es kann mit dem isomeren 1.6-Nitrat auch nadelförmige Mischkrystalle liefern, die leicht Täuschungen verursachen.

In kaltem Wasser ist das Nitrat schwer löslich, 2 g Nitrat gebrauchen 200 ccm Wasser zur Lösung; in warmem Wasser ist es *leichter löslich.*

Das Salz ist wasserfrei; auf 200° erhitzt, verpufft es, wobei Stickoxyde entweichen und Verkohlung eintritt. Durch Eindampfen mit Salpetersäure erhält man ein Gemisch von Nitritonitratodiaethylendiaminkobaltnitrat, $\left(Co\begin{matrix}NO_2\\NO_3\\en_2\end{matrix}\right)NO_3$, und Dinitratodiaethylendiaminkobaltnitrat, $\left(Co\begin{matrix}(NO_3)_2\\en_2\end{matrix}\right)NO_3$.

0.1826 g Sbst.: 0.0857 g $CoSO_4$. — 0.1244 g Sbst.: 33.4 ccm N (18°, 728 mm corr.)

$CoC_4H_{16}N_7O_7$. Ber. Co 17.71, N 29.43.
Gef. » 17.60, » 29.65.

Elektrische Leitfähigkeit.

v	μ_1	μ_2	μ
64	83.04	82.38	82.71
128	89.08	88.97	98.03
256	92.65	93.95	93.25
512	96.34	98.07	97.21
1024	100.38	99.40	99.89.

Eine heisse Lösung von 2 g Flavonitrat in 60 ccm Wasser zeigt gegenüber Reagentien folgendes Verhalten. (Die Lösungen wurden in der Regel warm vermischt, damit grosskrystallinische Niederschläge erhalten wurden.)

Kaliumchromat giebt beim Abkühlen glänzende, braune Blättchen von etwa 5 mm Länge, Kaliumbichromat glänzende, braune Blättchen von etwa 5 mm Länge und Ammoniumoxalat stark glänzende, braune, prismatische Krystalle von 1—2 mm Grösse, gemengt mit kleineren Krystallen von derselben Form. Natriumthiosulfat erzeugt kurze Nadeln, die unter dem Mikroskop als Prismen erscheinen. Sie sind von goldgelber Farbe und haben sehr starken Glanz; mit Rhodankalium bilden sich beim Stehen lange, gelbbraune Tafeln von vierseitig rhombischem Habitus, welche vier Reihen von Streifen, je eine parallel einer Seite der Tafeln, besitzen. Jod-Jodkalium lässt sofort ein krystallinisches Pulver von rothbraunem Perjodid entstehen, Borfluorwasserstoffsäure beim Stehenlassen bis 2 cm lange, verzweigte, zu Büscheln vereinigte Nadeln von brauner Farbe und matter Oberfläche.

Mit Kieselfluorwasserstoffsäure erhält man ein krystallinisches, hellbraunes Pulver, dem einige grössere glänzende Tafeln beigemengt sind, mit Natriumquecksilberchlorid sofort schöne hellgelbe Blättchen, fast 2—3 mm breit, aber sehr dünn und sehr leicht zerbrechlich. Antimonchlorid, mit Salzsäure angesäuert, giebt beim Stehenlassen schöne, stark glänzende, braune, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Mit Lösungen von Ferricyankalium, Bleinitrat, wie auch mit angesäuerten Lösungen von Zinnchlorür und Wismuthchlorid entstehen keine Fällungen.

Chlorid, $\left(Co<_{en_2}^{(NO_2)_2}\right)Cl$.

Zur Darstellung wurde folgendermaassen verfahren: 20 g Nitrit wurden in Wasser gelöst, mit 20 g Harnstoff versetzt und der abgekühlten Lösung Salzsäure zugefügt. Das Gemisch wurde auf 40—50° erhitzt, dann abgekühlt und mit Alkohol versetzt, worauf sich das Chlorid in gelben Nadeln, denen einige braune Platten beigemischt waren, abschied. Die Krystalle wurden abfiltrirt, aus der Mutterlauge ergab sich beim Eindampfen noch eine weitere Menge des Chlorids, zum Schluss etwas 1.6-Dichlorosalz.

Das aus Wasser umkrystallisirte Chlorid besteht aus breiten, braunen Tafeln, die in verticaler Richtung sehr tief gestreift sind und manchmal fast senkrechte Durchwachsungen zeigen; die Krystalle besitzen starken Glanz. Es wurden manchmal bis zu 1 cm grosse Tafeln erhalten, die aber immer nur einige Millimeter dick waren. Das Chlor wird aus der wässrigen Lösung der Verbindung schon in der Kälte durch Silbernitrat quantitativ ausgefällt.

Das Chlorid steht in Bezug auf seine Löslichkeit in Wasser zwischen dem schwerer löslichen Nitrat und dem leichter löslichen Nitrit.

0.214 g Sbst.: 0.0614 g $CoSO_4$. — 0.1106 g Sbst.: 27.6 ccm N (16°, 726 mm corr.). — 0.1429 g Sbst.: 0.0656 g AgCl.

$CoC_4H_{16}N_6O_4Cl$. Ber. Co 19.25, N 27.41, Cl 11.56.
Gef. » 19.25, » 27.72, » 11.36.

Leitfähigkeit.

v	μ_1	μ_2	μ
32	85.83	84.45	85.14
64	87.94	88.39	88.17
128	91.92	92.25	92.09
256	96.10	96.99	96.55
512	100.06	99.48	99.77
1024	100.23	101.32	100.78.

Durch Einwirkung von Salzsäure treten die beiden Nitritgruppen stets gleichzeitig aus, und es entsteht Dichlorosalz.

Bromid, $\left(Co<_{en_2}^{(NO_2)_2}\right)Br$.

Das Bromid wurde durch Neutralisation einer Lösung der freien Base mit Bromwasserstoffsäure dargestellt.

Eine kalte Lösung von Chlorid wird mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd einige Zeit (10—15 Minuten) kräftig durchgeschüttelt, das Gemisch vom Silber-Oxyd und -Chlorid getrennt und nach Absättigung der gelösten Base mit Bromwasserstoffsäure durch Concentriren das Bromid isolirt. Das aus Wasser umkrystallisirte Salz bildet glänzende, schief abgeschnittene Tafeln von dunkelbrauner Farbe, etwa 0.5 cm lang. In der Gestalt gleichen sie dem Chlorid, aber die Zwillingsstreifung ist nicht so auffallend, die Flächen erscheinen bei oberflächlicher Betrachtung glatt.

In Wasser löst sich das Salz schwieriger als das Chlorid, in Alkohol ist es natürlich unlöslich.

0.1093 g Sbst: 0.0479 g $CoSO_4$. — 0.1180 g Sbst.: 26 ccm N (10°, 724 mm corr.). — 0.1429 g Sbst.: 0.0765 g AgBr.

$CoC_4H_{16}N_6O_4Br$. Ber. Co 16.80, N 23.93, Br 22.79.
Gef. » 16.68, » 24.22, » 22.78.

Jodid, $\left(Co<_{en_2}^{(NO_2)_2}\right)J$.

Das Jodid wird in genau derselben Weise gewonnen, wie das Bromid; man muss möglichst farblose Jodwasserstoffsäure verwenden, da sich sonst sehr schwer lösliche Perjodide bilden. Grössere, gut ausgebildete Krystalle des Jodids können nur durch langsame Krystallisation aus sehr verdünnter Lösung gewonnen werden. Sie stellen dann etwa 1 mm lange, rothbraune Prismen mit pyramidalen Endflächen dar, denen manchmal einige Krystalle von dunklerer Farbe, 1—2 mm Länge und glänzender Oberfläche beigemengt sind.

Das Salz ist in Wasser schwer löslich, und die Lösung zersetzt sich bei längerem Kochen unter Abspaltung von Jod.

0.128 g Sbst.: 0.0504 g $CoSO_4$. — 0.1220 g Sbst.: 30,3 ccm N (12°, 722 mm corr.). — 0.156 g Sbst.: 0.0918 g AgJ.

$CoC_4H_{16}N_6O_4J$. Ber. Co 14.82, N 21.10, J 31.91.
Gef. » 14.98, » 21.17, » 31.80.

Sulfat, $\left(Co<_{en_2}^{(NO_2)_2}\right)_2SO_4$.

Das Sulfat kann aus der freien Base mit Schwefelsäure oder aus dem Nitrat durch Fällen mit Ammoniumsulfat dargestellt werden. Es stellt, aus heissem Wasser krystallisirt, in welchem es selbst beim Kochen nur beschränkt löslich ist, seidenglänzende, hellgelbe Nadeln dar, die einzeln oder zu Büscheln vereinigt, auftreten. Die Nadeln sind schräg abgeschnitten, aber nicht zugespitzt. Das Salz ist wasserfrei.

0.1048 g Sbst.: 0.0504 g $CoSO_4$. — 0.0866 g Sbst.: 30.2 ccm N (10.2°, 723.5 mm corr.). — 0.1119 g Sbst.: 0.0405 g $BaSO_4$.

$Co_2C_8H_{32}N_{19}O_{12}S$. Ber. Co 18.49, N 26.33, SO_4 15.04.
Gef. » 18.30, » 26.55, » 14.91.

Elektrische Leitfähigkeit.

v	μ_1	μ_2	μ
128	144.46	144.43	144.45
256	159.72	158.51	159.12
512	172.33	172.07	172.20
1024	182.32	182.06	182.19.

Die Schwerlöslichkeit des Salzes verhinderte Bestimmungen bei grösseren Concentrationen.

Chloroplatinat, $\left(Co<_{en_2}^{(NO_2)_2}\right)_2PtCl_6$.

2 g Nitrat werden in ca. 50 ccm heissem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 1 g Platinchlorid in 13 ccm Wasser versetzt. Fast sofort fällt ein sehr schwer lösliches Salz aus, das aber doch aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden kann. Das Präparat bildet glänzende, sehr feine Nadeln bis zu 1 cm Länge, die unter dem Mikroskop als pyramidal zugespitzte Prismen erscheinen.

0.1544 g Sbst.: 0.0818 g Pt + $CoSO_4$, davon 0.0314 g Pt.

$Co_2C_8H_{32}N_{12}O_8PtCl_6$. Ber. Co 12.43, Pt 20.44.
Gef. » 12.42, » 20.34.

Chloroplatinit, $\left(Co<_{en_2}^{(NO_2)_2}\right)_2PtCl_4$.

Dieses Salz wird in ähnlicher Weise dargestellt, wie das entsprechende Platinat; zur Fällung verwendet man Kaliumplatinchlorür. Es kann aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden, doch zersetzt sich die wässrige Lösung bei zu langem Erhitzen unter Abscheidung von Platin.

Das Chloroplatinit krystallisirt in sehr dünnen, glänzenden, orangefarbigen Blättchen, die unter dem Mikroskop als sechsseitige Tafeln erscheinen; sie sind wasserfrei.

0.0866 g Sbst.: 0.0493 g Pt + $CoSO_4$, davon 0.0191 g Pt.

$Co_2C_8H_{32}N_{12}O_8PtCl_4$. Ber. Co 13.44, Pt 22.09.
Gef. » 13.32, » 22.05.

Chloroaurat, $\left(Co<_{en_2}^{(NO_2)_2}\right)AuCl_4$.

2 g Nitrat, in etwa 50 ccm Wasser gelöst, wurden mit 2 g Kaliumgoldchlorid und einigen Tropfen Salzsäure vermischt. Beim Abkühlen schied sich das Chloroaurat noch vermischt mit etwas Nitrat aus. Durch Umkrystallisiren aus sehr viel Wasser, wobei ein geringer

Theil unter Abscheidung von Gold zersetzt wird, wurden feine goldbraune, wasserfreie Nadeln erhalten.

0.1579 g Sbst.: 0.0908 g Au + $CoSO_4$, davon 0.0511 g Au.

$CoC_4H_8N_6O_4AuCl_4$. Ber. Co 9.67, Au 32.29.
Gef. » 9.57, » 32.36.

II. 1.6-Dinitritodiaethylendiaminkobaltisalze, $\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)X$.

Die Darstellung des Ausgangsproductes ist am Beginn dieser Abhandlung beschrieben worden. Das 1.6-Dinitritonitrit krystallisirt aus der Reactionsflüssigkeit erst aus, wenn sich die grösste Menge des schwerer löslichen Isomeren ausgeschieden hat. Da das 1.6-Dinitritonitrit mit 2 Mol. Wasser krystallisirt, die beim Stehen an der Luft weggehen, so erkennt man es leicht, weil hierdurch die Krystalle eine auffallende Farbenänderung erleiden, ihren Glanz verlieren und undurchsichtig werden. Durch mechanische Trennung und fractionirte Krystallisation der Nitrite, nachherige Ueberführung in die Nitrate und Krystallisation der Letzteren lässt sich die Trennung vollständig durchführen.

Die 1.6-Salze sind im Allgemeinen viel leichter löslich als die Isomeren und geben leicht übersättigte Lösungen; die Züchtung grosser Krystalle gelingt ziemlich leicht; einzelne Exemplare von Nitrit waren z. B. bis 2 cm lang und ½ cm dick.

Die Krystalle von Nitrit, Chlorid und Bromid sind zum Verwechseln ähnlich, dagegen zeigen Nitrat und Jodid charakteristische Formen.

Die Leitfähigkeit der 1.6-Salze entspricht in der Grössenordnung derjenigen der 1.2-Salze, bei Nitrat und Chlorid wurden etwas kleinere, bei Nitrit ein etwas grösserer Werth beobachtet.

Eine der beiden Nitritogruppen kann durch Mineralsäuren mit grosser Leichtigkeit ausgeschieden werden; deshalb muss man die meisten Salze in neutraler Lösung darstellen; selbst bei vorsichtiger Neutralisation der Base und nachherigem Eindampfen der Lösung war eine theilweise Reaction in diesem Sinne nicht zu vermeiden.

Nitrit, $\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)NO_2 + 2\,aq.$

Das Salz wurde durch fractionirte Krystallisation aus der Reactionslauge gewonnen.

Es bildet rhombische Krystalle oder manchmal auch Pyramiden, die Stufen zeigen, welche denen des Kochsalzes ähnlich sind. Frisch aus der Lösung herausgenommen, haben die Krystalle eine braungelbe Farbe, eine glänzende Oberfläche und erscheinen etwas durchsichtig;

sehr bald aber verwittern sie und dann wandelt sich die Farbe in Citronengelb um; der Glanz geht verloren und die Krystalle werden ganz undurchsichtig. Diese Veränderung erfolgt schon an der Luft, rascher über Schwefelsäure, und sehr rasch, wenn man die Krystalle mit Alkohol wäscht. Falls die Krystalle nicht rein sind, so behalten sie an gewissen Stellen ihre dunkle Farbe bei oder sie verwittern zu einem schmutzigen dunkleren Gelb. Durch Zusatz von concentrirter Salpetersäure zu der kalt concentrirten Lösung von Nitrit fällt das Nitrat aus. Durch Zusatz von Salzsäure fällt nichts heraus, und alle Versuche, das Chlorid nach dieser Methode darzustellen, misslangen. Mit festem Jodkalium kann man das Jodid ausfällen, was für die Gewinnung anderer Salze wichtig ist. Durch Zusatz von festem Bromkalium kann man das Bromid nicht darstellen, weil die beiden Salze (Bromid und Nitrit) so vollständig gleiches Aussehen haben, dass es unmöglich ist, sie zu trennen.

0.2549 g Sbst.: (mit Filtrirpapier so gut wie möglich getrocknet) 0.0273 g Gewichtsverlust bei 100—110°. — 0.0989 g Sbst.: (trocken) 0.0485 g $CoSO_4$. — 0.0831 g Sbst. (trocken): 22.8 ccm N (12°, 727 mm corr.)

$CoC_4H_{20}N_7O_8$. Ber. H_2O 10.2. Gef. H_2O 10.52.

$CoC_4H_{16}N_7O_6$. Ber. Co 18.61, N 30.96.

Gef. » 18.66, » 31.14.

Leitfähigkeit.

v	μ_1	μ_2	μ
64	81.66	81.13	81.40
128	87.40	87.22	87.31
256	90.02	89.75	89.89
512	91.64	91.64	91.64
1024	92.84	92.90	92.87.

Nitrat, $\left(Co<\begin{matrix}(NO_2)_2\\ en_2\end{matrix}\right)NO_3$.

Das Nitrat ist viel schwerer löslich als das Nitrit und wurde in der Weise dargestellt, dass man eine kalte concentrirte Lösung von Nitrit mit Salpetersäure fällte. Das so erhaltene Nitrat ist ein krystallinisches gelbes Pulver, welches durch Umkrystallisiren aus neutraler wässriger Lösung in sehr schönen Krystallen erhalten wird. Es krystallisirt in grossen Tafeln von ca. 1—1.5 cm Breite, aber weniger als 1 mm Dicke. Die Tafeln sind oft sechsseitig und zeigen Streifung parallel zu jeder Seite; sie sind leicht zerbrechlich, und an den Bruchstücken kann man sehen, dass sie aus verschiedenen Lamellen zusammengesetzt sind. Die Zusammensetzung bedingt ein eigenthümliches Farbenspiel an der Oberfläche der Tafeln, wie an Spaltungsstücken eines gewöhnlichen Krystalles. Manchmal erhält man dicke Krystalle von prismatischem Habitus oder Krystalle, die an die »Stufen« des Nitrits erinnern — Letztere aber nicht sehr häufig. In

kaltem Wasser sind sie schwer löslich, in heissem etwas löslicher (ca. 4 Theile in 100 Theilen Wasser). Die Lösung giebt die gewöhnlichen »1.6«-Reactionen und geht, wenn sie mit Salpetersäure eingedampft wird, in ein röthliches Nitritonitratosalz über. Das Salz ist wasserfrei.

0.0890 g Sbst.: 0.0415 g $CoSO_4$. — 0.0962 g Sbst.: 26.00 ccm N (16°, 719 mm corr.)

$CoC_4H_{16}N_7O_7$. Ber. Co 17.71, N 29.43.
Gef. » 17.75, » 29.75.

Leitfähigkeit.

v	μ_1	μ_2	μ
64	80.55	80.35	80.45
128	84.32	84.25	84.29
256	88.16	88.16	88.16
512	89.30	90.10	89.70
1024	91.85	91.32	91.59.

Zur Charakteristik der 1.6-Dinitroreihe mögen folgende Fällungsreactionen, die eine 10-procentige Lösung des Nitrats zeigt, dienen. (Die Lösungen wurden gewöhnlich warm zusammengebracht, um womöglich die Niederschläge krystallinisch zu erhalten.)

Kaliumbichromat giebt lange, sehr feine, glänzende, dunkelbraune Nadeln, Kaliumrhodanat hellgelbe, prismatische, häufig gestreifte Tafeln. Borfluorwasserstoffsäure fällt beim Abkühlen kleine, hellbraune, prismatische, glanzlose Krystalle. Siliciumfluorwasserstoffsäure, beim längeren Stehen wenige, matte, braune, prismatische Krystalle. Mit Ferricyankalium entstehen grosse braungelbe Krystalle in Form von rhombischen Tafeln oder von dreiseitigen Prismen, häufig gestreift und aus verschiedenen Lamellen aufgebaut, mit Ferricyankalium prismatische, in der Längsrichtung gestreifte Nadeln.

Eine Lösung von Natriumquecksilberchlorid erzeugt citronengelbe Blättchen, die den entsprechenden der 1.2-Reihe sehr ähnlich, aber etwas heller sind. Eine mit Salpetersäure angesäuerte Lösung von Wismuthnitrat giebt gut ausgebildete, hellgelbe Nadeln, die zu Büscheln verwachsen sind und beim Liegen an der Luft verwittern. Jod-Jodkalium fällt sofort ein rothbraunes Perjodid. Festes Jodkalium lässt sofort einen krystallinischen, gelben Niederschlag des Jodids entstehen. Mit Salzsäure angesäuerte Lösungen von Zinnchlorür und Antimonchlorid geben beide schön rothe Krystalle, die aber sicher der Chloronitritoreihe angehören. Lösungen von Kaliumchromat, Ammoniumoxalat, Natriumthiosulfat und Kaliumbromid geben keine Fällungen.

Chlorid, $\left(Co{<}^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)Cl.2H_2O$.

Weil die Darstellung des Chlorids durch Einwirkung von Salzsäure auf das Nitrit nicht gelingt, wurde das Salz mittelst des Jodids

dargestellt. Das Jodid wurde entweder mit Silberoxyd versetzt und die Lösung der entstehenden Base mit Salzsäure neutralisirt, oder das Jodid wurde direct mit überschüssigem Silberchlorid behandelt, wobei sich Jodsilber bildete.

12 g Jodid wurden in Wasser gelöst und mit feuchtem Silberoxyd versetzt; das Gemisch von Silberoxyd und Silberjodid wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt und eingedampft. Die sehr stark eingedampfte Lösung hatte nach 12-tägigem Stehen im Exsiccator reichlich braune Krystalle abgeschieden, die aus der Lösung herausgenommen wurden. Sie enthielten aber etwas 1.2-Salz beigemischt und auch Spuren von rothen Chloronitrosalzen. Sie wurden deshalb wieder in Wasser gelöst; es schieden sich dann nach einer Woche ziemlich reine Krystalle aus, die durch nochmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten wurden.

Die zweite Darstellung geschah mit Hülfe von Chlorsilber. 6 g Croceojodid wurden unter Erwärmen in 100 ccm Wasser gelöst und diese Lösung mit Chlorsilber (dargestellt aus 6 g Silbernitrat) während einer Viertelstunde verrieben. Dem Gemisch wurde die Lösung des Chlorids nach einigem Stehen durch Abfiltriren entzogen. Das aus der concentrirten Lösung abgeschiedene Salz wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Das Chlorid krystallisirt in grossen, hellgelben, vierseitigen, kurzen Prismen, die durch mehrere, von einander verschiedene Pyramiden zugespitzt sind; sie sind 1—2 cm breit, bis 1 cm hoch und zeigen oft complicirte Zwillingsstreifung. Sie bilden auch Krystallaggregate, die aus einer Menge kleinerer Krystalle zusammengesetzt sind.

Beim Stehenlassen über Schwefelsäure oder schon beim Liegen an der Luft verwittern sie und gehen dann in hellgelbe, ganz undurchsichtige Krystalle über. Dieses Verwittern ist das einzig sichere Kennzeichen für die Reinheit des Salzes. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt das Chlorid in wasserfreien Nadeln, welcher Umstand es unmöglich macht, die Krystalle auf ihre Reinheit zu prüfen; man benutzt deswegen zum Umkrystallisiren am besten Wasser, obwohl die Anwendung von Alkohol bequemer wäre. Bei Gegenwart von Salzsäure geht das Salz in ein rothes Chloronitritosalz über; Spuren von diesem Salz sind immer bei der Darstellung aus Base und Salzsäure beigemischt.

0.4118 g Sbst.: 0.0420 g Gewichtsverlust. — 0.1869 g Sbst.: 0.0627 g $CoSO_4$. — 0.1616 g Sbst.: 0.0734 g Ag.Cl. — 0.0900 g Sbst.: 22.10 ccm N (17°, 729 mm corr.).

$CoC_4H_{20}N_6O_6Cl$.	Ber.	Co 17.22, H_2O 10.51.
	Gef.	» 17.43, » 10.20.
$CoC_4H_{16}N_6O_4Cl$.	Ber.	N 27.40, Cl 11.56.
	Gef.	» 27.27, » 11.24.

Leitfähigkeit.

v	μ_1	μ_2	μ
64	80.05	80.75	80.40
128	84.71	84.58	84.65
256	86.69	86.95	86.77
512	88.77	88.23	88.50
1024	81.16	90.25	90.66.

Bromid, $\left(Co<_{en_2}^{(NO_2)_2}\right)Br.2H_2O$.

Das Bromid ist immer durch Neutralisation der Base mit Bromwasserstoffsäure dargestellt worden. Das Jodid wird in Wasser gelöst und mit überschüssigem feuchtem Silberoxyd versetzt; nachdem man das Gemisch von Silberoxyd und Jodsilber abfiltrirt hat, wird das Filtrat mit Bromwasserstoffsäure neutralisirt und die neutrale Lösung zur Krystallisation eingedampft. Die ersten Krystalle enthalten immer 1.2-Bromid beigemengt; aus der Mutterlauge erhält man jedoch ziemlich reine Krystalle, die durch wiederholtes Umkrystallisiren und durch mechanische Trennung vollständig gereinigt werden können. Die Krystalle sind denen des Chlorids sehr ähnlich; sie haben dieselbe Gestalt, dieselbe hellbraune Farbe, und durch Verlust von Wasser geben sie ganz ähnliche, hellgelbe, undurchsichtige Formen; sie bilden ebenfalls complicirte Aggregate. Beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure bildet das Bromid ein Substitutionsproduct, wahrscheinlich ein Bromonitritosalz, dessen Lösung dunkelroth ist.

0.1929 g Sbst. bei 110°: 0.0199 g Gewichtsverlust. — 0.1203 g Sbst. (trocken): 25.6 ccm N (16°, 729 mm corr.). — 0.1207 g Sbst. (trocken): 0.0634 g AgBr. — 0.0982 g Sbst. (trocken): 0 0437 g $CoSO_4$.

$CoC_4H_{20}N_6O_6Br$. Ber. H_2O 9.30. Gef. H_2O 9.35.

$CoC_4H_{16}N_6O_4Br$. Ber. Co 16.81, N 23.93, Br 22.79.
Gef. » 16.81, » 23.76, » 22.67.

Jodid, $\left(Co<_{en_2}^{(NO_2)_2}\right)J$.

Wir haben das Jodid in ziemlich grossen Quantitäten dargestellt, weil es als Ausgangsmaterial für das Chlorid und Bromid benutzt wurde. Die Darstellung erfolgte stets durch Einwirkung von Jodkalium auf eine Lösung des Nitrats nach folgender Vorschrift: 15 g Nitrat wurden in 200 ccm Wasser durch Erwärmen gelöst und mit 15 g festem Jodkalium versetzt. Beim Stehenlassen der Lösung krystallisirt das Jodid aus; es ist rathsam, die Krystalle noch einmal mit Jodkalium umzufällen und dann aus Wasser umzukrystallisiren. Die Mutterlauge ergiebt beim Eindunsten noch etwas unreines Jodid. Die Ausbeute beträgt 90 pCt. von dem Gewicht des angewendeten Nitrates.

Das Jodid krystallisirt in hellbraunen Krystallen, die über Schwefelsäure nicht verwittern; ihre Form ist gewöhnlich tafelig und ähnlich dem Nitrat, nur sind die Krystalle leichter zerbrechlich und nicht so gut ausgebildet. Manchmal bekommt man sehr eigenthümliche Krystalle, die aus dreieckigen, nach Art einer Wendeltreppe angeordneten Lamellen zusammengesetzt sind. Das Salz ist in Wasser schwer löslich und noch weniger löslich in einer Lösung von Jodkalium, wodurch es leicht in reinem Zustande zu erhalten ist.

Mit Salzsäure entwickelt das Jodid so viel Jod, dass die Bildung des rothen Chloronitritosalzes nicht beobachtet werden kann. Will man ein Jodid auf seinen Gehalt an 1.6-Salz prüfen, so muss man es zuerst mit Chlorsilber schütteln und dann die concentrirte Lösung des Chlorids mit Salzsäure behandeln.

Das Jodid enthält kein Wasser, es verliert nur Spuren über Schwefelsäure oder beim gelinden Erhitzen. Bei stärkerem Erhitzen geht Jod fort, wie durch eine Analyse sicher bewiesen werden konnte.

0.1195 g Sbst.: 0.0704 g AgJ. — 0.1680 g Sbst.: 0.0662 g $CoSO_4$.

$CoC_4H_{16}N_6O_4J$. Ber. Co 14.82, J 31.91.
Gef. » 14.99, » 31.33.

Sulfat, $\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)_2SO_4$.

Infolge der einleitend erwähnten Umwandlung ist es nicht möglich gewesen, die zur genauen Charakterisirung und zur Analyse nöthige Menge Sulfat darzustellen. In allen Fällen, in denen man 1.6-Dinitritosulfat erwartete, wurde 1.2-Salz, dem nur Spuren des Isomeren beigemengt waren, erhalten.

Eine Lösung aus 6.5 g Jodid mit Silberoxyd bereiteter Base wurde mit Schwefelsäure neutralisirt und dann mit Alkohol versetzt; die Fällung war 1.2-Sulfat. Die Mutterlauge wurde eingedampft; die zweite Krystallisation war ebenfalls 1.2-Sulfat. Acht auf einander folgende Krystallfractionen, wobei zum Schluss die noch etwa 1 ccm betragende Lösung vollständig erstarrte, bestanden aus 1.2-Dinitritosulfat; dennoch gab die Mutterlauge mit Salzsäure immer eine ausgezeichnete Reaction auf 1.6-Dinitritosalz. Die Krystalle waren alle einander ähnlich und wurden aus Wasser umkrystallisirt; sie gaben dann Krystalle, die unzweideutig 1.2-Dinitritosulfat waren. Um aber ganz sicher zu sein, wurden sie in Lösung mit Baryumnitrit behandelt und die Lösung des Nitrates eingedampft. Die ausgeschiedene Krystallmasse gab bei einmaliger Krystallisation sehr schöne, gut ausgebildete, unzweifelhafte Krystalle des 1.2-Nitrates.

Bevor die Umwandlung festgestellt worden war, war dies vermeintliche 1.6-Sulfat analysirt worden.

$Co_2C_8H_{32}N_{12}O_{12}S$. Ber. Co 18.49, N 26.33, SO_4 15.04.
Gef. » 18.41, » 26.67, » 14.86.

Chloroplatinat, $\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)_2 PtCl_6$.

Darstellung. 2 g Nitrat werden unter Erwärmen in 60 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 2 g Platinchlorwasserstoffsäure in 10 ccm Wasser versetzt. Die beim Abkühlen erhaltenen Krystalle sind wollige, hellgelbe Nadeln, die unter dem Mikroskop vierseitige Prismen darstellen; sie sind durch vierseitige Pyramiden zugespitzt und oft fast farnkrautartig mit einander verwachsen.

Die Ausbeute beträgt 2.5 g, die theoretisch berechnete 2.9 g.

0.2032 g Sbst. bei 115—110°: 0.0002 g Gewichtsverlust, somit wasserfrei. — 0.2030 g Sbst.: 0.1090 g Rückstand, davon Platin 0.0420 g.

$Co_2C_8H_{32}N_{12}O_8PtCl_6$. Ber. Co 12.43, Pt 20.44.
Gef. » 12.56, » 20.69.

Chloroplatinit, $\left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)_2 PtCl_4$.

2 g Nitrat werden durch Erwärmen in 60 ccm Wasser gelöst und eine heisse Lösung von 2 g Kaliumplatinchlorür in 15 ccm Wasser zugegeben; nach einigen Minuten beginnt die Krystallisation. Beim Abkühlen scheidet sich das Salz fast vollständig in schönen braunen Tafeln ab, die immer parallel zu jeder Seite Streifung zeigen und oft 5 mm lang sind. Die theoretische Ausbeute ist 2.7 g, es werden 2.5 g erhalten. Das Salz ist wasserfrei.

0.1996 g Sbst.: 0.1152 g Rückstand, davon Platin 0.0446 g.

$Co_2C_8H_{32}N_{12}O_8PtCl_4$. Ber. Co 13.44, Pt 22.09.
Gef. » 13.46, » 22.34.

Universitätslaboratorium Zürich, Mai 1901.

266. Alf. Werner: Ueber 1.6-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltsalze, $\left(Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)X$.

[III. Mittheilung in der Serie: Ueber Isomerien bei anorganischen Verbindungen.]

(Eingegangen am 22. Mai 1901.)

Als Ausgangsproduct für die Darstellung der im Folgenden beschriebenen Verbindungen diente vollkommen säurefreies 1.6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid. Die Darstellungsmethode des Letzteren schliesst sich an die von Jörgensen[1]) angegebene, von Bräunlich[2]) etwas abgeänderte Arbeitsweise an. Da in der Zwischenzeit gefunden worden ist, dass man an Stelle des Aethylendiaminmonohydrats mit Vortheil die viel billigere, 10-procentige, wässrige Aethylendiaminlösung verwenden kann, so ist das Ausgangsmaterial stets mit Hülfe der Letzteren dargestellt worden.

Das Mengenverhältniss der zu verwendenden Materialien ist das folgende:

600 g 10-proc. Aethylendiamin, 500 g Wasser und 160 g $CoCl_2 + 6\,aq$. Durch das Gemisch leitet man während 6 Stunden einen kräftigen Luftstrom, giebt hierauf zur oxydirten Lösung 350 ccm concentrirte Salzsäure zu und dampft sie etwa auf die Hälfte ein. Nach mehrstündigem Stehen hat sich aus der Flüssigkeit eine reichliche Menge saures Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid abgeschieden. Aus der Lauge kann, beim weiteren Eindampfen, noch mehr des Salzes erhalten werden. Zum Schluss mischt sich den dunkelgrünen Tafeln des Dichlorosalzes ein hellgrünes Salz bei: Triäthylendiaminkobaltichlorokobaltat, das nur mit Verlusten zu trennen ist. Um die letzten Reste von Dichlorosalz zu isoliren, setzt man zur Mutterlauge, die nicht mehr zu stark salzsauer sein soll, Kaliumnitrat und etwas Salpetersäure zu[3]). Es scheidet sich dann beim längeren Stehen fast sämmtliches Dichlorosalz als schwer lösliches Nitrat ab.

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 16 [1889].

[2]) Zeitschr. für anorgan. Chem. 22, 123.

[3]) Am einfachsten kommt man zum Ziele, wenn man unter Zusatz von Kaliumnitrat fast zur Trockne eindampft und die abgeschiedenen Salze von der Mutterlauge trennt. Löst man das feste Product, eventuell unter Zusatz von etwas Kaliumnitrat, in kaltem Wasser auf, so bleibt sämmtliches Dichlorosalz unlöslich zurück. Das Dichloronitrat kann man durch Umkrystallisiren aus heisser Salzsäure in saures Chlorid überführen. Die gelbrothe Lösung, die man nach der Abscheidung des Dichloronitrats erhält, enthält ziemlich viel Triäthylendiaminkobaltsalz, welches durch Zusatz eines Ueberschusses von festem Kaliumjodid als Jodid ausgefällt werden kann. Auf diesem Wege kann man sämmtliche Producte von Werth isoliren.

Ausbeute: 100 g saures Chlorid.

Das so dargestellte saure Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid wird auf die von Jörgensen[1]) angegebene Weise säurefrei gewonnen. Eine sehr empfindliche Probe, ob das Salz wirklich säurefrei ist, ergiebt sich beim Zusatz von etwas festem Natriumnitrit zu seiner kalten, wässrigen Lösung; sie muss sofort leuchtend orangeroth werden. Wenn dies nicht der Fall ist, sondern sich beim Zusatz von Nitrit ein grüner Niederschlag von Dichlorodiäthylendiaminnitrit bildet, so enthält das Salz noch saures Chlorid.

Zur Darstellung von Chloronitritodiäthylendiaminkobaltisalz, $\left(Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)X$, werden 50 g des vollkommen neutralen Chlorids mit 125 ccm kaltem Wasser überschichtet, wobei fast vollkommene Lösung eintritt. Nun rührt man mit Natriumnitritstangen in der so dargestellten Lösung herum, wobei sie zunächst missfarbig und dann orangeroth wird, um bald darauf zu einem hellrothen Brei zu erstarren. Das abgeschiedene Salz wird sofort abfiltrirt, seine Menge beträgt etwa 20—30 g.

Da zur Darstellung der 1.6-Chloronitritoreihe das Nitrat der 1.2-Chloronitritoreihe Verwendung findet, so löst man das auf obigem Wege gewonnene Salz, welches ein Gemisch von Chlorid und Nitrit ist, in möglichst wenig kaltem Wasser auf und versetzt die Lösung mit concentrirter Salpetersäure.

Versuchsanordnung. 15 g des Salzes werden mit 350 ccm Wasser in der Kälte verrieben, von Ungelöstem wird abfiltrirt und die Lösung mit 30 ccm Salpetersäure versetzt. Das Nitrat scheidet sich in rothen, glänzenden Blättchen ab, die abgesaugt und mit etwas salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen werden. Ausbeute fast quantitativ.

1.6-Chloronitritonitrat, $\left(Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)NO_3$.

Durch längeres Erhitzen seiner wässrigen Lösung geht das 1.2-Chloronitritonitrat in das isomere 1.6-Nitrat über. Um diese Umwandlung praktisch durchzuführen, verfährt man folgendermaassen:

20 g 1.2-Nitrat werden in 180 ccm Wasser durch Erhitzen auf freier Flamme gelöst, und die entstandene Lösung wird bis zur Ausscheidung von Krystallen eingedampft. Nach Verdünnen mit 40 ccm Wasser concentrirt man noch einmal und nach abermaligem Zusatz von 40 ccm Wasser ein drittes Mal bis zur Krystallbildung. Setzt man nun wieder soviel Wasser zu, dass in der Wärme vollkommene

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 16 [1889].

Auflösung möglich ist, so krystallisirt beim Abkühlen das neue Salz in roth- bis dunkel-braunen Nadeln und Tafeln aus, wobei die Letzteren theilweise zu Rosetten verwachsen sind.

Um das Salz umzukrystallisiren, nimmt man 3 g desselben, löst sie in etwa 40 ccm Wasser unter Kochen auf und versetzt die so gewonnene Lösung nach kurzem Stehen mit 3 Tropfen Salzsäure und Salpetersäure.

Unter diesen Bedingungen erhält man granatrothe, wetzsteinähnlich geformte, vierflächige Krystalle mit gekrümmten Kanten. Manchmal werden auch linsenförmige Gestalten beobachtet; aus Wasser entstehen oft braune Nadeln mit seitlichen Ansätzen.

Die Analyse der Substanz bestätigte das Vorliegen eines Chloronitritodiäthylendiaminkobaltinitrats; beim Erhitzen auf 110° trat kein Gewichtsverlust ein.

0.1253 g Sbst.: 0.0606 g $CoSO_4$.

$C_6C_4H_{16}N_6O_5Cl$. Ber. Co 18.29. Gef. Co 18.41.

Das neutrale Nitrat hat die Eigenschaft, Salpetersäure zu addiren unter Bildung eines sauren Nitrats. Um dieses darzustellen, löst man 2 g braunes Nitrat in concentrirter Salzsäure unter Verreiben auf und versetzt die gebildete Lösung mit Salpetersäure. Es scheidet sich ein rothes Krystallpulver aus, das durch Wasser unter Mattwerden verändert wird.

Zu demselben sauren Nitrat gelangt man auch auf einem zweiten Wege, nämlich ausgehend von 1.6-Dinitritodiäthylendiaminkobaltnitrat. Hierzu überschichtet man 7 g fein gepulvertes 1.6-Dinitritonitrat mit etwa 7 ccm concentrirter Salzsäure und erhitzt das Gemisch unter Umrühren auf dem Wasserbade, so lange, bis keine Gasentwickelung mehr statt hat. Beim Abkühlen bildet sich ein gelbrother Krystallbrei des sauren Nitrats; Ausbeute: 6.2 g.

Zur Reinigung löst man das Salz in Salzsäure und versetzt die salzsaure Lösung mit concentrirter Salpetersäure, wodurch es sich als rothes, glänzendes Pulver abscheidet. Mit Wasser wird es sofort matt.

Beim längeren Stehen im Exsiccator verwittert das Salz unter Verlust der angelagerten Salpetersäure. Ein verwittertes Salz, welches bei 110° keinen Gewichtsverlust mehr zeigte, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.0789 g Sbst.: 0.0374 g $CoSO_4$. — 0.1283 g Sbst.: 0.0563 g AgCl. — 0.0858 g Sbst.: 20.4 ccm H_2O (16.5°, 722 mm corr.).

$CoC_4H_{16}N_6O_5Cl$. Ber. Co 18.29, Cl 11.01, N 26.05.
Gef. » 18.04, » 10.85, » 26.22.

Das frisch bereitete saure Nitrat, zwischen Filtrirpapier abgepresst, verlor beim Trocknen etwas mehr an Gewicht als einem Molekül Salpetersäure entsprochen hätte.

0.5056 g verloren 0.0926 g.

$\left(Co\begin{smallmatrix}en_2\\NO_2\\Cl\end{smallmatrix}\right)NO_3 + HNO_3$. Ber. Verlust 16.34. Gef. Verlust 18.25.

Dieser grössere Verlust ist auf etwas anhängende Feuchtigkeit zurückzuführen. Ein durch 20-stündiges Stehen über concentrirter Schwefelsäure möglichst vollkommen getrocknetes Präparat, gab bei der Stickstoffbestimmung folgendes Resultat.

0.0816 g Sbst.: 18.95 ccm N (17.5°, 719 mm corr.).

$CoC_4H_{17}N_7ClO_8$. Ber. N 25.48. Gef. N 25.42.

Durch Wasser wird das saure Nitrat sofort zerlegt, der wässrige Auszug reagirt stark sauer. Beim Aufbewahren in verkorkten Gefässen werden die Korke, durch die sich verflüchtigende Salpetersäure in kurzer Zeit zerstört.

Aus wässrigen Lösungen des Chlorids wird durch Zusatz von Salpetersäure kein saures, sondern neutrales Nitrat ausgefällt. Unter diesen Bedingungen erscheint das Nitrat in glänzenden, flachen Nadeln, die sich durch schönen Glanz auszeichnen. Kalt bereitete, wässrige Lösungen des Nitrats geben mit viel Rhodankalium einen geringen Niederschlag, mit Bromkalium keine Fällung, ebenso nicht mit Bromwasserstoff; Ammoniumsulfat und concentrirte Schwefelsäure erzeugen keinen Niederschlag, auch Natriumdithionat und Cyankalium nicht. Das Nitrat hat als Ausgangsproduct für die Darstellung der anderen Salze gedient, und zwar wurde für die meisten als Zwischenproduct das Jodid gewählt.

Jodid, $\left(Co\begin{smallmatrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{smallmatrix}\right)J$.

Wird 1 g Nitrat in 20 ccm Wasser durch Verreiben gelöst und die Lösung mit einem Ueberschuss von Jodkalium versetzt, so scheiden sich nach einigen Minuten Krystalle aus; Ausbeute 0.5 g. Wegen der nur wenig befriedigenden Ausbeute musste ein besseres Verfahren aufgesucht werden. Wir sind zum Schluss bei folgender Versuchsanordnung stehen geblieben:

8 g Nitrat werden durch Verreiben mit 30 ccm Salzsäure möglichst vollständig gelöst; die mit 130 ccm Wasser verdünnte Lösung wird abfiltrirt und mit einer concentrirten Lösung von Jodkalium vermischt. Das Jodid, 6—7 g, scheidet sich sehr rasch als feinkrystallisirtes Pulver ab.

Um aber ein analysenreines und besser krystallisirtes Präparat von Jodid zu erhalten, geht man von Chlorid aus, dessen Darstellung nachher beschrieben wird. Durch Fällen der wässrigen Lösung des Chlorids mit Jodkalium erhält man kleinblättrige, bräunlich-orange gefärbte Krystalle. Sie sind in Wasser schwer löslich. Bei Gegen-

wart von etwas freiem Jod in der Lösung des Jodids, erhält man ein in dunkel-violetten, glänzenden Krystallen erscheinendes Perjodid, unter nicht näher festgestellten Bedingungen auch ein mehr braunes, metallglänzendes.

Analyse des bei 80—90° getrockneten Jodids:

0.0728 g Sbst.: 0.0294 g $CoSO_4$. — 0.0800 g Sbst.: 0.0324 g $CoSO_4$. — 0.1125 g Sbst.: 0.1072 g Halogensilber. — 0.1068 g Sbst.: 17.3 ccm N (15°, 723 mm corr.).

$CoC_4H_{16}N_5O_2JCl$. Ber. Co 15.23, Hlg 41.96, N 18.07.
Gef. » 15.42, 15.28, » 40.91, » 18.00.

Chlorid, $\left(Co\begin{matrix}Cl\\(NO_2)_2\\en_2\end{matrix}\right)Cl + 1aq.$

8 g Jodid werden mit etwa 30 ccm Wasser und 8 g Chlorsilber verrieben; die scharf getrennte Lösung, etwa 25 ccm, wird mit 100 ccm Aceton versetzt. Das Chlorid scheidet sich in irisirenden, dunkelrothen Blättchen aus. Die starke Lichtreflexion lässt kleinere Krystalle in der Lösung fast farblos erscheinen. Durch Ausziehen des Chlorsilberrückstandes mit kaltem Wasser (40 ccm), Vermischen mit der acetonhaltigen Lauge und weiteren Zusatz von Aceton (400 ccm), bis keine Fällung mehr eintritt, verbessert man die Ausbeute, doch ist das zuletzt gewonnene Salz viel kleiner krystallinisch; es bildet blassrothe Blättchen.

Das so dargestellte Salz ist wasserhaltig (1 Mol.).

0.2646 g Sbst. verloren bei 110° 0.0144 g. — 0.092 g Sbst. verloren 0.0052 g. — 0.1365 g Sbst.: 0.1314 g AgCl. — 0.0892 g Sbst.: 0.0400 g $CoSO_4$.

$CoC_4H_{18}N_5O_3Cl_2$. Ber. H_2O 5.73, Cl 23.98, Co 19.93, N 23.45.
Gef. » 5.44, 5.67, » 23.81, » 19.63, » 23.80.

Das Hydrat verwittert über Schwefelsäure; das getrocknete Salz ist hygroskopisch, sodass zu den Analysen stets frisch entwässertes Material verwendet werden muss.

Die aus dem braunen Umlagerungsnitrat und dem Chloronitritonitrat aus 1.6-Dinitritonitrat gewonnenen Chloride haben sich als identisch erwiesen.

Rhodanid, $\left(Co\begin{matrix}Cl\\(NO_2)_2\\en_2\end{matrix}\right)SCN.$

Man löst 1 g Nitrat in 5 ccm Salzsäure, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und setzt dann eine Lösung von 1 g Rhodanammonium in 2 ccm Wasser hinzu. Es fallen sofort nadelige Krystalle aus, die das Rhodanat sind; es ist wasserfrei; auch bei 110° tritt kein Gewichtsverlust ein.

0.0750 g Sbst.: 0.0366 g $CoSO_4$. — 0.0777 g Sbst.: 18.8 ccm N (20°, 720 mm corr.).

$CoC_5H_{16}N_6SO_2Cl$. Ber. Co 18.66, N 26.37.
Gef. » 18.52, » 26.16.

Das Rhodanid ist in Wasser ziemlich schwer löslich, durch Eindampfen seiner wässrigen Lösung geht es in Nitritorhodanatodiäthylendiaminkobaltchlorid über.

Die Versuche zur Darstellung von Bromid, Sulfat und Cyanid haben zu Salzen geführt, deren Analysenwerthe mit den theoretisch geforderten Zahlen nicht in Uebereinstimmung zu bringen waren und deren genauere Untersuchung deshalb auf später verschoben worden ist. Darum mögen im Folgenden nur einige kurze Angaben über diese Versuche gemacht werden.

Wird eine concentrirte Lösung von Chlorid mit wenig Cyankalium behandelt, so erhält man einen Niederschlag, der aus schuppigen Krystallen besteht; mit festem Cyankalium erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei. Die gewaschenen Krystalle gaben jedoch 21.85 pCt. Co, während sich nur 20.5 pCt. berechneten.

Die Darstellung des Bromids wurde versucht durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Chlorid und durch Umsatz von Silberbromid mit Chloronitritojodid. Im letzteren Falle wurde ein Salz gewonnen, dem Chlorid ähnlich, wasserfrei, dessen Analyse jedoch unbrauchbare Resultate ergab.

Durch Versetzen einer wässrigen Lösung von Chlorid mit festem Natriumnitrit entsteht sofort ein ziegelrother Niederschlag des Nitrits, $\left(Co\begin{matrix}Cl\\<\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)NO_2$, das bis jetzt nicht näher charakterisirt worden ist, aber wegen seiner Isomerie zu $\left(Co<_{en_2}^{(NO_2)_2}\right)Cl$ einiges Interesse beanspruchen darf.

Ueber weitere Versuche in der 1.6-Chloronitritoreihe soll später berichtet werden.

Bei obiger Untersuchung hatte ich mich der Unterstützung von Frl. Ed. Humphrey zu erfreuen, der ich hiermit meinen Dank aussprechen möchte.

Universitätslaboratorium Zürich, Mai 1901.

267. A. Werner und L. Gerb: Ueber 1.2-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltiverbindungen.

[IV. Mittheilung in der Serie: Ueber Isomerien bei anorganischen Verbindungen.]

(Eingegangen am 22. Mai 1901.)

Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf vollständig neutrales 1.6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid erhält man ein Gemisch von Chlorid und Nitrit des 1.2-Chloronitritodiäthylendiaminkobalts, $\left(Co\begin{smallmatrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{smallmatrix}\right)Cl$ und $\left(Co\begin{smallmatrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{smallmatrix}\right)NO_2$. Die Bildung erfolgt nach folgenden Gleichungen:

$$\left(Co<\begin{smallmatrix}Cl_2\\en_2\end{smallmatrix}\right)Cl + NaNO_2 = \left(Co<\begin{smallmatrix}Cl_2\\en_2\end{smallmatrix}\right)NO_2 + NaCl,$$

$$\left(Co<\begin{smallmatrix}Cl_2\\en_2\end{smallmatrix}\right)NO_2 \rightarrow \left(Co\begin{smallmatrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{smallmatrix}\right)Cl,$$

$$\left(Co\begin{smallmatrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{smallmatrix}\right)Cl + NaNO_2 = \left(Co\begin{smallmatrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{smallmatrix}\right)NO_2 + NaCl.$$

Die Einzelheiten über die experimentelle Durchführung dieses Umsatzes finden sich in der vorhergehenden Mittheilung über 1.6-Chloronitritokobaltsalze.

Am bequemsten ist es, das gewonnene Salzgemisch durch Verreiben mit conc. Salzsäure auf Chlorid zu verarbeiten.

Die für die Beurtheilung der Constitution der Verbindungen dieser Reihe maassgebendsten Eigenschaften sind 1) die Nichtfällbarkeit des zum complexen Radical gehörenden Chlors durch Silbernitrat in den frisch bereiteten Lösungen der Salze, 2) das Versagen der für dissociirte Nitrite charakteristischen Reactionen, was schon aus der Thatsache hervorgeht, dass man einige der Salze aus wässrigen Lösungen durch Zusatz von Mineralsäuren ausfällen kann.

1.2-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltichlorid, $\left(Co\begin{smallmatrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{smallmatrix}\right)Cl$.

Um ein analysenreines Präparat zu erhalten, löst man 2 g des durch Verreiben mit Salzsäure dargestellten rohen Chlorides in 35 ccm Wasser unter ganz schwachem Erwärmen (35 – 40°) auf und giebt dann 3—4 Tropfen conc. Salzsäure zur Lösung. Nach einiger Zeit scheiden sich hellrothe, glänzende, scharfkantige Nadeln aus, und beim schnellen Abkühlen erstarrt die Lösung zu einem Brei blassrother, wolliger Nadeln.

0.1035 g Sbst.: 0.0536 g $CoSO_4$. — 0.0909 g Sbst.: 0.0473 g $CoSO_4$. — 0.1311 g Sbst.: 27.9 ccm N (13°, 724 mm corr.). — 0.1426 g Sbst.: 0.1376 g AgCl.

$CoC_4H_{16}N_5O_2Cl_2$: Ber. Co 19.92, N 23.64, Cl 23.95.

Gef. » 19.08, 19.71, » 23.89, » 23.87.

Das eben beschriebene Chlorid ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich; 1 g gebraucht etwa 20 Theile Wasser bei 12°, bei 40° löst sich 1 Theil in 10 Theilen Wasser. In den conc. Lösungen erzeugen Schwefelsäure und Salpetersäure Niederschläge von Sulfat resp. Nitrat.

In wässriger Lösung erleidet das Salz beim Erhitzen eine Umwandlung, die sich in folgender Erscheinung kundgiebt. 2 g Chlorid werden in Wasser gelöst; dabei geht die Farbe der Lösung in braun über, und die gewöhnliche Menge von Salzsäure genügt nicht mehr, um Krystallisation hervorzubringen. Mit ca. 1/4 Vol. Salzsäure vermischt und 24 Stunden stehen gelassen, werden dunkelrothe, schiefabgeschnittene Prismen erhalten.

Mit conc. Salzsäure giebt das 1.2-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltichlorid in der Wärme sofort, in der Kälte nach einigem Stehen 1.6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid.

$$\left(Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)Cl + HCl = HNO_2 + \left(Co<\begin{matrix}Cl_2\\en_2\end{matrix}\right)Cl.$$

Bei wiederholtem Eindampfen einer Lösung des Salzes mit Ammoniak wurde nur eine geringe Menge krystallisirter Substanz, die durch ihre gelbe Farbe an Nitritopentamminverbindungen erinnerte, erhalten.

$$\left(Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)Cl + NH_3 = \left(Co\begin{matrix}NH_3\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)Cl_2.$$

Sie wurde nicht näher charakterisirt.

Nitrat, $\left(Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)NO_3$.

Das Salz wird am reinsten aus dem Chlorid erhalten. 5 g des Letzteren werden mit 100 ccm kaltem Wasser verrieben und die abfiltrirte concentrirte Lösung allmählich mit 80 ccm Salpetersäure versetzt. Das Nitrat scheidet sich sofort in blassrothen, schimmernden Blättchen aus, die nach und nach die ganze Flüssigkeit durchsetzen und sich bald am Boden ansammeln; die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit erscheint nur schwach gelb gefärbt. Man muss bei der Darstellung ein zu rasches Zusetzen der Salpetersäure vermeiden, weil zu starke Temperatursteigerung den glatten Umsatz stört. Das mit Alkohol und Aether gewaschene Präparat gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0.0974 g Sbst.: 0.0467 g $CoSO_4$. — 0.1189 g Sbst.: 0.0521 g Ag Cl. — 0.0847 g Sbst.: 0.0405 g $CoSO_4$. — 0.1085 g Sbst.: 25.4 ccm N (13°, 722 mm corr.).

$CoC_4H_{16}N_6O_5Cl$. Ber. Co 18.29, N 26.04, Cl 11.00.
Gef. » 18.25, 18.20, » 26.22, » 10.89.

Die für das blosse Auge als Blättchen erscheinenden Krystalle werden unter dem Mikroskop als büschelartige Vereinigungen von Nadeln erkannt.

Das Nitrat ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, dennoch wird es aus der Lösung durch Salpetersäure ausgefällt, was zur Reinigung desselben Verwendung finden kann.

4 g Nitrat werden mit 1 L Wasser kräftig durchgeschüttelt und dem nur schwach gelb gefärbten Filtrat 250 ccm concentrirte Salpetersäure zugesetzt. Nach einigen Minuten scheidet sich das Nitrat aus. Ausbeute 2 g. Es ist zu bemerken, dass die wässrige Lösung frisch bereitet sein muss, denn schon nach kurzer Zeit entsteht durch Salpetersäure keine Fällung mehr. Versetzt man die durch Schütteln mit kaltem Wasser bereitete Lösung mit Silbernitrat, so tritt keine Trübung ein, es scheidet sich kein Chlorsilber ab; erwärmt man aber, so trübt sie sich sehr rasch, bis sich zum Schluss das Chlorsilber als dicker, käsiger Niederschlag abscheidet. In heissem Wasser löst sich das Nitrat langsam auf, doch ist es wahrscheinlich, dass dabei ein Uebergang in Nitritoaquosalz stattfindet, denn die Lösung nimmt eine viel heller gelbe Farbe an.

$$\left(Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)NO_3 + H_2O = \left(Co\begin{matrix}OH_2\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)\begin{matrix}Cl\\NO_3\end{matrix}.$$

Wird die mit kochendem Wasser gebildete Lösung zwei bis dreimal eingedampft, so erhält man dunkelbraune, derbe Krystalle, die sich als eine mit dem Ausgangsproduct isomere Verbindung erwiesen haben. Sie geben mit Silbernitrit 1.6-Dinitritodiaethylendiaminkobaltsalz, während das rothe Nitrat, wie alle Salze der hier beschriebenen Verbindungsreihe, 1.2-Dinitritoverbindungen geben.

Bisulfat, $\left(Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)SO_4H$.

Eine in der Kälte bereite Lösung von 5 g Chlorid in 100 ccm Wasser wird unter Umrühren mit 2—3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt. Nach kurzer Zeit bildet sich ein Niederschlag, der durch weiteren Zusatz von etwas Schwefelsäure noch vermehrt wird, durch einen Ueberschuss von Schwefelsäure jedoch wieder verschwindet. Bei vorsichtigem Arbeiten erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer rothen Masse. Abgesaugt, stellt die Verbindung ein ziegel-

rothes compactes Pulver dar, an dem auch unter der Lupe keine krystallinische Structur zu beobachten ist. In kaltem Wasser ist das Bisulfat fast unlöslich, dagegen löst es sich in warmem auf; auch hier tritt wahrscheinlich ein Uebergang in die Aquoverbindung ein, denn eine concentrirte Lösung des Salzes schied selbst bei wochenlangem Stehen nichts ab; beim vollständigen Eintrocknen blieb ein harziges, dunkelrothes Product zurück.

0.1021 g Sbst.: 0.0444 g $CoSO_4$. — 0.1202 g Sbst.: 21 ccm N (12°, 720 mm corr.) — 0.1274 g Sbst.: 0.0853 g $BaSO_4$. — 0.0974 g Sbst.: 0.0438 g $CoSO_4$.

$CoC_4H_{17}N_5SO_6$.	Ber. Co 16.50,	N 19.58,	S 8.95.
	Gef. » 16.54, 16.84,	» 19.60,	» 9.15.

Nitrit, $\left(Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)NO_2$.

Eine fünfprocentige, mit etwas Essigsäure angesäuerte Lösung von Chlorid, giebt beim Verreiben mit Natriumnitrit einen reichlichen rothen, feinkrystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop kurze Prismen erkennen lässt. Er wurde von der Lauge getrennt, mit etwas kaltem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet. Das Nitrit ist in kaltem Wasser löslich, dagegen unlöslich in concentrirter Natriumnitritlösung; in warmem Wasser löst es sich rasch auf, wobei die Farbe von roth in braun umschlägt. Es tritt dabei eine Umwandlung in die isomere Verbindung, Dinitritodiaethylendiaminkobaltchlorid, ein.

$$\left(Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)NO_2 = \left(Co\begin{matrix}NO_2\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)Cl.$$

0.0956 g Sbst: 0.0484 g $CoSO_4$. — 0.0983 g Sbst.: 0.0499 g $CoSO_4$. — 0.1274 g Sbst.: 31.8 ccm N (15°, 723 mm corr.) — 0.1317 g Sbst.: 0.0603 g AgCl.

$CoC_4H_{16}N_6O_4Cl$.	Ber Co 19.24,	N 27.40,	Cl 11.58.
	Gef. » 19.26, 19.33,	» 27.71,	» 11.33.

Jodid, $\left(Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)J$.

Versetzt man eine kalt bereitete Lösung des Chlorids mit festem Jodkalium, so sondert dieselbe bald einen feinkrystallinischen rothen Niederschlag ab. Die Ausbeute an letzterem Jodid, ist nahezu quantitativ. In kaltem Wasser ist dasselbe fast unlöslich, in warmem unter Veränderung löslich.

Die Analyse der exsiccatortrocknen Substanz ergab:

0.091 g Sbst.: 0.0368 g $CoSO_4$. — 0.0942 g Sbst.: 0.0381 g $CoSO_4$. — 0.1264 g Sbst.: 20,7 ccm N (13.5°, 723 mm corr.). — 0.1343 g Sbst.: 0.1305 g Halogensilber, davon verloren 0.0942 g beim Durchleiten von Chlor 0.0225 g.

$CoC_4H_{16}N_5O_2ClJ$. Ber. Co 15.23, N 18.06, Cl 9.16, J 32.77.
Gef. » 15.39, 15.39, » 18.32, » 9.56, » 33.15.

Bromid, $\left(Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)Br$.

Man stellt das Bromid in gleicher Weise dar wie das Jodid, unter Verwendung von festem Bromkalium. Dasselbe stellt ein krystallinisches Pulver dar, das in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser unter Veränderung leicht löslich ist.

Die Analysen des mit Alkohol und Aether gewaschenen, im Exsiccator getrockneten Salzes gaben folgendes Resultat:

0.0923 g Sbst.: 0.0421 g $CoSO_4$. — 0.0988 g Sbst.: 0.0453 g $CoSO_4$. — 0.1314 g Sbst.: 24.3 ccm N (11°, 720 mm corr.) — 0.1421 g Sbst.: 0,1876 g Halogensilber; 0.1012 g Halogensilber verloren beim Durchleiten von Chlor 0.0135 g.

$CoC_4H_{16}O_2ClBr$. Ber. Co 17.33, N 20.55, Cl 10.42. Br. 23.49.
Gef. » 17.36, 17.45, » 20.83, » 11.46, » 23 22.

Rhodanid, $\left(Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)SCN$.

2 g Chlorid werden in 20 ccm Wasser bei 30—40° gelöst und mit 1 g festem Rhodankalium versetzt. Der sich sofort bildende, dunkel ziegelrothe Rhodanidniederschlag besteht aus mikroskopischen, durch Pyramiden zugespitzten Prismen.

Das Salz ist in Wasser schwer löslich; heisses Wasser lagert es in Rhodanatonitritodiäthylendiaminkobaltisalz um.

$$\left(Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)SCN \longrightarrow \left(Co\begin{matrix}SCN\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)Cl.$$

Die kalt bereitete Lösung giebt die Rhodanreaction. Vor der Analyse wurde die Verbindung mit Alkohol und Aether gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

0.1041 g Sbst.: 0.0504 g $CoSO_4$. — 0.1171 g Sbst.: 27.6 ccm N (14°, 721 mm corr.). — 0.1247 g Sbst.: 0.0935 g $BaSO_4$. — 0.1372 g Sbst.: 0.0603 g AgCl (Carius).

$CoC_5H_{16}N_6SCl$. Ber. Co 18.52, N 26.37, S 10.04, Cl 11.14.
Gef. » 18.42, » 26.25, » 10.29, » 10.87.

Ueber die Einwirkung von Silbernitrat auf 1.2-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltchlorid.

Zum Studium dieser Reaction wurde die wässrige Lösung von $\left(Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)Cl$ mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Silbernitrat versetzt und auf dem Wasserbade etwa 2 Stunden lang erhitzt. Nach Entfernung des Chlorsilbers wurde die gelbe Lösung etwas concentrirt, worauf sich nach einiger Zeit ein gelbes Salz abschied. Dieses wurde in heissem Wasser gelöst und die erkaltete Lösung mit Salpetersäure versetzt, wodurch sich sofort ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag in reichlicher Menge abschied.

Die Analyse des gewaschenen (Alkohol und Aether) und getrockneten Salzes hat das Vorliegen eines Nitritonitratonitrats von folgender Zusammensetzung $\left(Co\begin{matrix}NO_2\\NO_3\\en_2\end{matrix}\right)NO_3$ bewiesen.

0.1002 g Sbst.: 0.0447 g $CoSO_4$. — 0.0988 g Sbst.: 0.0437 g $CoSO_4$. — 0.0995 g Sbst.: 24.9 ccm N (14°, 723 mm corr.). — 0.1542 g Sbst: 0.0759 g CO_2, 0.0655 g H_2O.

$CoC_4H_{16}N_6O_8$. Ber. Co 16.90, N 28.08, C 13.75, H 4.58.
Gef. » 16.98, 16.83, » 28.00, » 13.42, » 4.72.

Ueber die Einwirkung von Natriumnitrit auf 1.2-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltinitrat.

Der bei dieser Einwirkung zu erwartende Reactionsverlauf ist der folgende:

$$\left(Co\begin{matrix}Cl\\NO_2\\en_2\end{matrix}\right)NO_3 + NaNO_2 = \left(Co<^{(NO_2)_2}_{en_2}\right)NO_2 + NaCl,$$

der natürlich erst in der Wärme oder beim längeren Stehen in der Kälte eintritt, da das Chlor nicht direct ionisirbar ist.

1 g Nitrat und 0.6 g Nitrit wurden mit etwa 10 ccm Wasser überschichtet und auf freier Flamme erhitzt. Es entstand eine braune Lösung, die beim Abkühlen ein Salz abschied. Beim Umkrystallisiren aus Wasser wurden die charakteristischen hohlen 1.2-Dinitritonitratprismen erhalten.

Die mit etwas Salpetersäure versetzte Mutterlauge ergab beim Eindunsten noch eine kleine Menge desselben Salzes. Ein anderes Salz wurde nicht beobachtet.

Ueber die Einwirkung von Silbernitrit auf 1.2-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltinitrat.

1 g Nitrat und 0.14 g Silbernitrit wurden mit 5 ccm Wasser überschichtet und erhitzt; nach Zusatz von etwas Kochsalz wurde die

heisse braune Lösung abfiltrirt. Beim Abkühlen derselben schied sich 1.2-Dinitritonitrat aus, dessen Ausbeute durch Eindampfen der mit etwas Salpetersäure versetzten Mutterlauge sich noch vermehrte.

Auch hier konnte kein 1.6-Dinitritosalz aufgefunden werden.

Universitätslaboratorium Zürich. Mai 1901.

268. C. Neuberg und J. Wohlgemuth: Ueber das Verhalten der drei Arabinosen im Thierkörper.

[Aus dem chem. Laboratorium des patholog. Instituts der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. Mai 1901; vorgetragen in der Sitzung am 13. Mai von Hrn. C. Neuberg.)

Auf die Bedeutung, von welcher die Betrachtung stereochemischer Probleme für die physiologische Chemie in gleicher Weise sein kann, wie sie es für die reine Chemie gewesen ist, hat Emil Fischer[1]) im Laufe seiner Untersuchungen in der Kohlehydratreihe des öfteren hingewiesen. Gleichzeitig betont E. Fischer, dass die Zuckerarten für Untersuchungen über der Einfluss der Configuration auf den Verlauf biologischer Processe besonders geeignet sind; denn auf keinem Gebiete der Chemie von gleichzeitig physiologischem Interesse ist die räumliche Lagerung der Atomcomplexe genauer, die genetische Beziehung zwischen den einzelnen Gliedern sicherer bekannt als in der Zuckergruppe.

In der That ist die Mehrzahl aller Beobachtungen über einen Zusammenhang zwischen molekularem Bau und physiologischer Thätigkeit — abgesehen von den Versuchen Bertrand's[2]), Buchner's[3]) und denen, die wir der Initiative Hofmeister's[4]) verdanken — von E. Fischer, z. Th. in Gemeinschaft mit Thierfelder und anderen Autoren, mit dem reichen Material gesammelt, das ihm in den synthetischen Zuckern und Glucosiden, sowie in den natürlich vorkommenden Vertretern beider Körperklassen zur Verfügung stand.

Die bisherigen Untersuchungen auf diesem Gebiete betreffen in erster Linie das Studium der einfachen fermentativen Processe, die von der lebenden Zelle trennbar sind, wie alkoholischer Gährung und enzymatischer Spaltung der Glucoside.

Ueber das Verhalten stereoisomerer Zucker im höher entwickelten Organismus, in welchem fermentative Processe, ähnlich den erwähnten, unzweifelhaft eine wichtige Rolle spielen, liegen bis-

[1]) Zeitschr. für physiolog. Chemie 26, 60.
[2]) Compt. rend. 126, 762.
[3]) Diese Berichte 25, 1162 [1892].
[4]) A. Brion, Zeitschr. f. physiol. Chem. 25, 281.

her keine Untersuchungen vor, wohl deshalb nicht, weil die optischen Antipoden der natürlich vorkommenden Kohlehydrate nur auf dem mühevollen Wege der Synthese zugänglich sind und die nöthigen Thierexperimente mehr von dem kostbaren Material erfordern als die erwähnten Versuche der ersten Kategorie.

Mit der vorliegenden Mittheilung hoffen wir die Ausfüllung dieser Lücke anzubahnen; wir haben zunächst das Schicksal der 3 Arabinosen und einiger ihrer Derivate im Organismus des Kaninchens verfolgt.

Für die Wahl gerade dieser Zucker waren folgende Gesichtspunkte massgebend:

a) Seit E. Salkowski's[1]) Entdeckung der Pentosen im Thierreich stehen diese Zucker im Vordergrunde physiologischen Interesses.

b) Nach dem Constitutionsbeweis der Harnpentose, den der Eine[2]) von uns unlängst erbracht hat, ist die Arabinose der einzige Zucker, der frei in der Natur in 2 optisch-isomeren Formen (als *l*- und *r*-Arabinose) vorkommt.

c) Die Arabinosen sind von spiegelbildisomeren Kohlehydraten noch am leichtesten zugänglich.

Abwechselnde Oxydation und Reduction sind, wie E. Fischer betont, die Mittel, mit denen der Organismus die Verwandlung der Zuckerarten in einander bewirkt. Deshalb haben wir die nächsten Oxydations- und Reductions-Producte der Arabinosen, die Arabonsäuren und Arabite, gleichfalls für den vorliegenden Zweck herangezogen, da ein vorübergehendes Auftreten solcher Substanzen im Thierleib nicht unmöglich erscheint.

Unsere Versuche betreffen die Ausnutzung der erwähnten Substanzen im Kaninchenkörper, wenn sie dem Thier in den Magen, unter die Haut oder durch Einspritzen in die Blutbahn beigebracht wurden, sowie die Frage, ob sie fähig sind, in den für den Organismus so wichtigen Reservestoff Glykogen überzugehen.

Bevor wir die Resultate mittheilen, möchten wir einiges über die angewandte Methodik sagen.

Um zu eindeutigen Resultaten zu kommen, mussten wir uns von den Fehlern frei machen, die durch individuelle Verschiedenheiten der einzelnen Thiere bedingt werden. Wir erreichten dieses, indem wir die verschiedenen Modificationen (*d*-, *l*- und *r*-Arabinose u. s. w.) in gehörigen Zwischenräumen an dasselbe Thier verfütterten, oder wo dieses nicht angängig ist, bei den Glykogenversuchen, ungefähr gleich schwere Thiere wählten.

Da wir uns überzeugt haben, dass die Arabinosemenge, welche im Körper nicht irgendwie verwerthet wird, allein durch den Harn

[1]) E. Salkowski, Centralbl. für die medizin. Wissenschaften 1892.
[2]) C. Neuberg, diese Berichte 33, 2243 [1900].

ausgeschieden wird, ist Letztere direct ein Maass für die physiologische Ausnutzung.

Die quantitative Bestimmung der Arabinosen im Harn kann nun nicht nach der üblichen Methode von Tollens erfolgen, die auf Abspaltung und Ermittelung des Furfurols beruht; denn wir fanden, dass aus der gewöhnlichen Nahrung der Kaninchen beständig wechselnde Mengen wasserlöslicher Pentosane in den Harn übergehen, die bei der Destillation mit Salzsäure gleichfalls Furfurol liefern. Dagegen führt hier die Fällung der Arabinosen als Diphenylhydrazon[1]) zum Ziel, die unter bestimmten Bedingungen quantitativ erfolgt. Bei dieser Methode[2]) stören andere Zucker und Pentosane nicht. Eine analytische Methode für die Bestimmung von *r*-Arabinose neben einer der activen Componenten haben wir nicht gefunden; man ist in diesem Falle auf Ermittelung durch Polarisation angewiesen, die wegen der grossen specifischen Drehung der optisch-activen Arabinosen Resultate von ausreichender Genauigkeit liefert.

Für einen Theil unserer Versuche war es erforderlich, überhaupt Beeinflussungen durch andere Zuckerarten auszuschliessen. Wir sahen uns daher vor die Aufgabe gestellt, unsere Thiere kohlehydratfrei zu ernähren, was besondere Schwierigkeiten gemacht hat. Denn das gewöhnliche Kaninchenfutter (Kohl, Rüben und Getreidearten) enthält reichliche Mengen Kohlehydrate, z. B. Rohrzucker, Pentosane, Stärke und Cellulose. Zum Ziel kamen wir erst mit der sogenannten Diabetesmilch, die uns die Rheinischen Nährmittelwerke in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellten. Es ist dieses eine Milch für Zuckerkranke, die alle Bestandtheile des natürlichen Productes enthält, mit Ausnahme des Milchzuckers und des Lactalbumins, eines Eiweisskörpers mit Kohlehydratgruppe.

Mit diesen Methoden gelangten wir zu folgenden Ergebnissen:

I. Die Unterschiede im Verhalten der drei Arabinosen treten am deutlichsten bei den Versuchen zu Tage, bei welchen die Zucker dem Thiere per os oder subcutan beigebracht wurden. Wir fanden im Durchschnitt von verabreichtem Kohlehydrat (5—10 g) im Harn wieder:

α) bei Darreichung per os		*β*) bei subcutaner Einspritzung	
von *l*-Arabinose . . .	14.5 pCt.	von *l*-Arabinose . . .	7.1 pCt.
» *d*-Arabinose . . .	31.2 »	» *d*-Arabinose . . .	36.0 »
» *r*-Arabinose . . .	28.5 »	» *r*-Arabinose . . .	31.7 »
	(+ 5 pCt. *d*-Arab.)		(+ 9.6 pCt. *d*-Arab.)

[1]) C. Neuberg, l. c.

[2]) Ueberdies gewährt dieses Verfahren den Vortheil, dass man die immerhin werthvollen Zucker aus den Hydrazonen nach bekannten Methoden regeneriren kann.

Dagegen verschwinden diese Unterschiede fast gänzlich:

γ) bei Einspritzung in die Ohrvene.

von *l*-Arabinose . . 28.3 pCt.
» *d*-Arabinose. . 31.0 »
» *r*-Arabinose . . 29.0 » (+ 5.4 pCt. *d*-Arabinose).

Das liegt vermuthlich daran, dass im letzten Falle die Zucker zu schnell aus der Bahn der Säfte herausgelangen.

Hinsichtlich der racemischen Arabinose konnten wir die Thatsache constatiren, dass in allen Fällen ein Theil derselben im Organismus in die activen Bestandtheile zerlegt wird. Denn der Harn der Thiere war nach Verabfolgung von inactiver Arabinose stets linksdrehend, enthielt neben unveränderter *r*-Arabinose also auch *d*-Arabinose, (s. die Tabellen), und zwar diese, weil die *l*-Componente stärker als die *d*-Componente angegriffen wird.

Dieses Verhalten der racemischen Arabinose gegen die Processe im Thierkörper ist um so bemerkenswerther, als, soweit bekannt, die einfachen Fermente, insbesondere Zymase, keine Spaltung der *r*-Arabinose bewirken.

II. Aehnliche Differenzen, wie in der ungleichen Verbrennung der verschiedenen Arabinosen fanden wir auch in der Fähigkeit, in Glykogen überzugehen.

Ueber die Frage der Glykogenbildung aus gewöhnlicher *l*-Arabinose liegt bereits in den Arbeiten von E. Salkowski[1]) ein ausreichendes Material vor, aus dem hervorgeht, dass reichlicher Glykogenansatz allerdings mit individuellen Schwankungen erfolgt.

Nach Verfütterung von *d*- und *r*-Arabinose haben wir keine oder nur Spuren von Glykogen gefunden.

III. Das Verhalten der drei Arabonsäuren, die als Natriumsalz verfüttert wurden, lässt ähnliche Unterschiede erkennen. Leider besitzen wir noch keine genaue Methode zur quantitativen Bestimmung derselben; wir haben deshalb ihr Schicksal nach anderer Richtung hin verfolgt und geprüft, ob sie etwa durch Reduction in Pentosen zurückverwandelt, zu Trioxyglutarsäuren oxydirt oder durch oxydativen Abbau im Sinne der Methode von O. Ruff in Tetrosen übergeführt werden. Keine dieser drei Möglichkeiten tritt ein, sondern es wird ein Theil der Arabonsäure, der nicht völlig verbrannt ist, unverändert ausgeschieden und kann als Phenylhydrazid isolirt werden.

IV. Dagegen konnten wir bei den Versuchen mit den drei Arabiten feststellen, dass der *d*-Arabit zum kleinen Theil zu *d*-Arabinose, resp. zur zugehörigen, in reinem Zustand noch unbekannten Ketopentose oxydirt wird. Das folgt aus dem kräftigen Ausfall der

[1]) Zeitschr. für physiolog. Chemie 32, 393.

Orcin- und Phloroglucin-Probe und aus der Isolirung eines bei 160° schmelzenden Pentosazons.

Unsere Versuche zeigen, dass die *l*-Arabinose dem Traubenzucker physiologisch viel näher steht als die *d*-Arabinose, die doch genetisch mit ihm verknüpft ist. Diese Thatsache verdient vielleicht Beachtung im Hinblick auf die Erfahrung, dass in der Natur *l*-Arabinose und *d*-Glucose weit verbreitet sind.

Ferner können wir folgern, dass die Configuration eingeführter Substanzen auf ihr Verhalten im lebenden Körper in ähnlicher Weise bestimmend wirkt, wie es E. Fischer für den Verlauf einfacher, ausserhalb der Zelle stattfindender fermentativer Processe dargethan hat, und dass allgemein auch für den höher entwickelten Organismus jene Beziehungen zwischen molecularem Bau von Angriffsobject und physiologischem Agens bestehen, denen Fischer im Bilde von Schloss und Schlüssel Ausdruck verlieh.

Da im Haushalte der Natur die Zucker der 6-Kohlenstoffreihe vielleicht eine noch wichtigere Rolle als die Pentosen spielen, bietet das Studium spiegelbild-isomerer Hexosen in der angegebenen Richtung einiges Interesse; wir sind damit zur Zeit beschäftigt.

Eine ausführliche Beschreibung unserer Versuche wird an anderer Stelle erfolgen.

269. Otto Ruff: Katalytische Reactionen. I. Aluminiumchlorid.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 30. Mai 1901; vorgetragen i. d. Sitzung von Herrn O. Ruff.)

Aluminiumchlorid ist als katalytische Substanz wohlbekannt, dank seiner Verwendung bei der von Friedel und Crafts 1877 entdeckten Synthese, seine Anwendbarkeit ist aber auf die organische Chemie beschränkt.

Ein eigenthümlicher Zufall hat mich darauf gebracht, einige merkwürdige Reactionen des Aluminiumchlorids zu finden, bei denen es gleichfalls als katalytische Substanz wirkt, die aber dem Gebiete der anorganischen Chemie angehören. Ich hatte ein Lösungsmittel für Aluminiumchlorid gesucht und daraufhin unter anderem die Chloride des Schwefels geprüft; dabei war es mir aufgefallen, dass jedesmal, wenn Schwefelmonochlorid und Sulfurylchlorid zusammen auf Aluminiumchlorid wirkten, eine Reaction eintrat, welche sich durch Entwickelung von schwefliger Säure und den Geruch nach Chlor bemerkbar machte. Dieser Spur folgend, stellte ich fest, dass Sulfurylchlorid,

für sich allein mit Schwefelmonochlorid gekocht, weder schweflige Säure noch Chlor entwickelt, dass aber eine geringe Menge Aluminiumchlorid genügt, diese Reaction einzuleiten, welche ich weiter unten erklären werde.

Hieraus ergaben sich meine weiteren Versuche, welche sich mit der Wirkung des Aluminiumchlorids auf die Reactionsfähigkeit verschiedener Chloride beschäftigen. Ich gebe im Folgenden eine vorläufige Mittheilung der Resultate, welche ich bisher am Sulfurylchlorid, Thionylchlorid, Arsen- und Antimon-Trichlorid, Phosphor- und Molybdän-Pentachlorid gewonnen habe.

Sulfurylchlorid.

Sulfurylchlorid und Antimon reagiren, wie schon Heumann und Köchlin[1]) festgestellt haben, stürmisch unter Bildung von Antimontrichlorid und schwefliger Säure; erheblich träger verläuft die Reaction beim Arsen, während Schwefel weder beim Kochen, nach beim Erhitzen auf 130° im geschlossenen Rohr irgendwie verändert wird. Der Schwefel wird gelöst und scheidet sich beim Erkalten als solcher wieder krystallinisch ab. Erst beim Erhitzen auf 200° beobachtete ich eine Reaction, deren Endproducte schweflige Säure und Chloride des Schwefels waren. Giebt man aber eine geringe Menge Aluminiumchlorid zu, so tritt diese Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, und zwar um so rascher und bei um so niedrigerer Temperatur, je mehr Aluminiumchlorid man zugiebt.

Bei Anwendung von zwei Atomen Schwefel auf ein Molekül Sulfurylchlorid verläuft sie quantitativ nach der Gleichung:

$$SO_2Cl_2 + 2S = S_2Cl_2 + SO_2.$$

Werden also z. B. 50 g Sulfurylchlorid, 24 g Schwefel und 0.5 g Aluminiumchlorid in einem Kolben mit Rückflusskühler erst auf 30° und zum Schluss auf 70° erwärmt, so entweichen 24 g, d. h. nahezu die theoretische Menge schwefliger Säure, während 48 g Schwefelchlorid im Kolben verbleiben. Letztere werden von dem braungefärbten, das Aluminiumchlorid enthaltenden, zähen Rückstand abdestillirt und gehen constant bei 138° über.

0.3723 g Sbst.: 0.7960 g AgCl; 1.2901 g $BaSO_4$.

S_2Cl_2. Ber. Cl 52.89, S 47.59.
Gef. » 52.60, » 47.40.

Verwendet man statt zwei nur ein Atom Schwefel und hält die Temperatur auf 40° fest, bis die Entwickelung der schwefligen Säure völlig aufgehört hat, so erhält man in quantitativer Ausbeute ebenso Schwefeldichlorid, nach der Gleichung:

$$SO_2Cl_2 + S = SCl_2 + SO_2.$$

[1]) Diese Berichte 16, 602 [1883].

Die Menge der entweichenden schwefligen Säure entspricht auch hier nahezu der durch die Theorie geforderten. (Gleichzeitig entweichen geringe Mengen Chlor.)

Dass hier wirklich Schwefeldichlorid vorliegt, folgt einerseits aus den die Reaction beherrschenden Mengenverhältnissen und andererseits aus den Eigenschaften des hinlänglich bekannten Reactionsproductes. Da es mir nicht gelang, durch Destillation im Vacuum — selbst bei 0° — dessen Zersetzung in S_2Cl_2 und Cl_2 ganz zu verhindern, so habe ich für die Analyse dasselbe ohne weitere Reinigung verwendet.

0.2224 g Sbst.: 0.5872 g Ag Cl.

SCl_2. Ber. Cl 68.13. Gef. Cl 65.32.

Ein solcher Gehalt für Chlor entspricht nach den Untersuchungen von Michaelis[1]) dem Dissociationszustand des Schwefeldichlorids bei 40°, sodass auch durch die Analyse die Bildung desselben als Endproduct obiger Reaction hinreichend bewiesen ist. Die Bildung von Schwefeldichlorid ist insofern bemerkenswerth, als hier dessen Dissociation schon bei ca. 15° beginnt[1]), sodass also eine Bildung von freiem Chlor für die Realisirbarkeit obiger Gleichung bei 40° gleichsam Voraussetzung ist.

Hierdurch wird auch die in der Einleitung erwähnte Reaction zwischen Sulfurylchlorid und Schwefelmonochlorid verständlich — sie entspricht der Gleichung:

$$S_2Cl_2 + SO_2Cl_2 = 2\,SCl_2 + SO_2.$$

Der Geruch nach Chlor stammt von dem beim Kochen in S_2Cl_2 und Chlor dissociirenden SCl_2.

Es mag noch bemerkt werden, dass ich auch Versuche darüber anstellte, ob als Zwischenproduct der Reaction vielleicht Thionylchlorid auftritt, entsprechend der Gleichung:

$$2\,SO_2Cl_2 + S = 2\,SOCl_2 + SO_2.$$

Das ist nicht der Fall. Als Endproduct erhält man bei solchen Mengenverhältnissen ein Gemisch von Sulfurylchlorid und Schwefeldichlorid. Um dies nachzuweisen, habe ich beide zugleich vom Aluminiumchloridrückstand abdestillirt und dann mit Schwefel zusammen — um das SCl_2 in S_2Cl_2 überzuführen — fractionirt. Es ergaben sich zwei Fractionen mit den Siedepunkten 68° und 137°, d. h. denjenigen des Sulfurylchlorids und Schwefelmonochlorids.

Dieselbe Wirkung, welche das Sulfurylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid dem elementaren Schwefel gegenüber zur Schau trägt, kommt auch solchen Sulfiden gegenüber zum Ausdruck, deren Chloride in Sulfurylchlorid löslich sind.

[1]) Ann. d. Chem. 170, 10.

Zinnober reagirt mit Sulfurylchlorid nicht, wird aber nach Zusatz einer kleinen Menge Aluminiumchlorid in das in Sulfurylchlorid schwer lösliche Quecksilberchlorid verwandelt.

Antimon-Pentasulfid und -Trisulfid, sowie Zinn-Monosulfid und Disulfid geben mit Sulfurylchlorid allein die entsprechenden Chloride, welche sich lösen, während der Schwefel amorph zurückbleibt; ein Zusatz von Aluminiumchlorid bewirkt bei den Antimonsulfiden schon in geringerer, bei den Zinnsulfiden erst in grösserer Menge eine völlige Lösung, wobei der Schwefel in Schwefeldichlorid verwandelt wird.

(Ich habe bei dieser Gelegenheit das Auftreten einer für das Antimonpentachlorid sehr charakteristischen, weil in Sulfurylchlorid fast völlig unlöslichen, Doppelverbindung mit Schwefeldichlorid beobachtet und werde über dieselbe bei anderer Gelegenheit berichten.)

Sulfurylchlorid und Jod. Ebenso wie reiner Schwefel, löst sich auch reines Jod in Sulfurylchlorid, ohne zu einer Reaction Veranlassung zu geben; auch die meisten Jodide werden unter einfacher Abspaltung von freiem Jod in die entsprechenden Chloride verwandelt. Auf Zusatz von Aluminiumchlorid zu einer solchen tiefvioletten Lösung schlägt deren Farbe aber rasch in braun um und bei vorsichtigem Kochen beobachtet man in den oberen Theilen des Reagensglases eine Sublimation von gelbem Jodtrichlorid, während gleichzeitig schweflige Säure entweicht.

Noch intensiver, und zwar ausserordentlich heftig, wirkt das Aluminiumjodid. Das Sulfurylchlorid geräth in's Sieden und unter Entwickelung dicker brauner Dämpfe von Jodtrichlorid verwandelt sich das Aluminiumjodid in eine durch Jod tiefroth gefärbte, äusserst zähe Masse.

Je nach den angewandten Mengenverhältnissen ist das Product der Reaction Jodmonochlorid oder Jodtrichlorid entsprechend den Gleichungen:

$$SO_2Cl_2 + 2\,J = 2\,JCl + SO_2$$
$$3\,SO_2Cl_2 + 2\,J = 2\,JCl_3 + 3\,SO_2.$$

Zur Realisirung der Letzteren ist aber ein erheblicher Ueberschuss an Sulfurylchlorid anzuwenden.

Das Jodmonochlorid erhielt ich als dicke, rothbraune, bei 100° destillierende Flüssigkeit. Das Jodtrichlorid habe ich in reinem Zustand nur durch vorsichtige Sublimation aus dem Reactionsproduct als citronengelben krystallinischen Körper mit dem Schmelzpunkt 26° isoliren können.

Sulfurylchlorid und Molybdänchloride. Trägt man schwarzes Molybdänpentachlorid in Sulfurylchlorid ein, so löst es sich rasch mit brauner Farbe auf. Es giebt in solcher Lösung an chlorirbare

Körper, wie Schwefel, einen Theil seines Chlors leicht ab und bildet selbst dabei gelbes Molybdändichlorid, während das Sulfurylchlorid sich an der Reaction nicht weiter betheiligt.

Eine solche Lösung von Molybdändichlorid kann stundenlang gekocht werden, ohne die ursprüngliche braune Färbung wieder anzunehmen, thut dies aber sofort unter Entwickelung von schwefliger Säure nach Zusatz von Aluminiumchlorid.

Beim Erkalten scheidet sich dann eine Doppelverbindung des Molybdänpentachlorids mit Schwefelchlorid ab, welche ich noch weiter zu untersuchen gedenke.

Das

Thionylchlorid

verhält sich, im Gegensatz zum Sulfurylchlorid, gegen Schwefel auch nach Zusatz von Aluminiumchlorid nahezu indifferent, und es kann dies Verhalten sogar zu einer Trennung beider verwerthet werden, indem man das Sulfurylchlorid durch Zusatz von Aluminiumchlorid und Schwefel in das erst bei 138° siedende Schwefelmonochlorid überführt und dann durch fractionirte Destillation von dem Thionylchlorid trennt[1]). Dass die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids aber auch die Reactionen des Thionylchlorids beeinflusst, lässt sich leicht an der von Besson studirten Reaction desselben mit Schwefelwasserstoff[2]) beobachten. Dieselbe verläuft ziemlich träge nach der Gleichung:

$$2\,SOCl_2 + 2\,H_2S = 4\,HCl + SO_2 + 3\,S.$$

Auf Zusatz von Aluminiumchlorid tritt aber rasch Erwärmung ein, und binnen kurzem wird die Masse durch den reichlich sich abscheidenden Schwefel fest.

Phosphorpentachlorid.

Die Wirkung des Aluminiumchlorids tritt hier nicht so ausgeprägt zu Tage, wie bei den vorher betrachteten Verbindungen, lässt sich aber doch leicht erkennen, wenn man eine Lösung von Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid mit der berechneten Menge Schwefel auf 100° erwärmt. In dem einen Fall löst sich der Schwefel zum Theil und krystallisirt beim Erkalten wieder aus, in dem anderen geht er in Schwefelmonochlorid über und bleibt in Lösung.

Arsentrichlorid.

Das reine Arsentrichlorid wird selbst bei seiner Siedetemperatur von Schwefelwasserstoff nicht zersetzt und verhält sich gegen Phosphor

[1]) Der Siedepunkt des reinen Thionylchlorids wird in den Handbüchern zu 78° resp. 82° angegeben; ich habe denselben nach wiederholter Destillation über Schwefel und Aluminiumchlorid stets etwas niedriger und zwar zu 75.8° (760 mm) gefunden.

[2]) Compt. rend. 123, 884.

völlig indifferent; dies Verhalten ändert sich sofort, wenn Aluminiumchlorid zugegen ist.

Mit Schwefelwasserstoff tritt dann nach der Gleichung:

$$2\,AsCl_3 + 3\,H_2S = As_2S_3 + 6\,HCl$$

eine lebhafte Reaction ein, deren Endproducte Arsentrisulfid und Salzsäure sind, und auch der Phosphor reagirt mit dem Arsen, eine Arsenphosphorverbindung bildend, welche mit dem Aluminiumchlorid eine in Arsentrichlorid unlösliche ziegelrothe Verbindung eingeht; dadurch kommt die Reaction natürlich zum Stillstand, sobald alles Aluminiumchlorid verbraucht ist, und, um sie vollständig zu Ende zu führen, muss man ein Molekül Alumminiumchlorid auf 2–3 Atome Phosphor anwenden.

Die ziegelrothe Verbindung zersetzt sich mit Wasser, wobei das Aluminiumchlorid, sowie etwas Arsentrichlorid und Phosphortrichlorid in Lösung gehen, während ein violett-schwarzes Pulver zurückbleibt. Da dieses keine constanten Analysenzahlen[1]) gab, wurde es erst mit verdünnter Salzsäure gekocht, dann mit Wasser und Schwefelkohlenstoff gewaschen und endlich bei 105° im Kohlensäurestrom getrocknet. Der Gehalt an Phosphor wurde dadurch zwar geringer, aber constant, sodass die Zusammensetzung des Productes der Formel PAs_4O_2 entspricht.

0.3120 g Sbst.: 0.4230 As_2S_3, 0.0932 $Mg_2P_2O_7$. — 0.6662 g Sbst.: 0.5503 g As.

PAs_4O_2.	Ber.	As 82.65,	P 8.54.
	Gef.	» 82.56, 82.60,	» 8.33.

Die Verbindung ist frei von Chlor und von Wasserstoff, entwickelt, mit Natronlauge erwärmt, Phosphorwasserstoff und zersetzt sich beim Erhitzen unter Luftabschluss erst über 300°. Dabei geht ein Theil des Phosphors und Arsens weg, während ein phosphorhaltiges Arsen zurückbleibt, welches auch bei 480° noch nicht lebhafter sublimirt als reines Arsen.

Eine Verbindung ähnlicher Zusammensetzung — $P_2As_3O_2$ — hat Janowsky[2]) beim Behandeln seines Arsenphosphors (aus PCl_3 + AsH_3) mit Wasser erhalten. In welcher Beziehung diese Substanzen zu einander stehen und ob der oben analysirten Verbindung gleichfalls Arsenphosphor AsP zu Grunde liegt, muss die weitere Untersuchung zeigen, welche ich mit Hrn. Fernickes in Angriff genommen habe.

[1]) Zur Analyse wurde die Verbindung im geschlossenen Rohr mit verdünnter Salpetersäure oxydirt — das Arsen wurde als Trichlorid abdestillirt.

[2]) Diese Berichte 6, 662 [1873].

Antimontrichlorid.

Auch hier habe ich für meine Versuche das Verhalten des Antimontrichlorids gegen Phosphor gewählt und dabei eine nicht zu verkennende Analogie mit dem Arsentrichlorid festgestellt.

Antimontrichlorid und Phosphor reagiren selbst bei 200° mit einander sehr träge — höchstens unter Abscheidung einiger schwarzer Flöckchen; setzt man aber vorher Aluminiumchlorid zu, so löst sich der Phosphor in dem geschmolzenen Trichlorid rasch auf, und man erhält nach dem Erkalten durch Auskochen des Reactionsproductes mit Schwefelkohlenstoff eine gelbrothe, sehr unbeständige Verbindung, welche Aluminium, Phosphor, Antimon und Chlor enthält und an verdünnte Säuren nicht nur das Aluminiumchlorid, sondern auch den grösseren Theil des Antimons abgiebt, sodass ein mehr oder weniger antimonhaltiger Phosphor (ca. 20 pCt. Sb und 80 pCt. P) zurückbleibt.

Dieser ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, wird beim Erhitzen schwarz und giebt über 300° langsam, rasch bei 360—380° seinen Phosphor ab, während Antimon zurückbleibt. (Rother amorpher Phosphor beginnt gleichfalls über 300° langsam zu sublimiren, destillirt aber erst bei 470—490° lebhafter.)

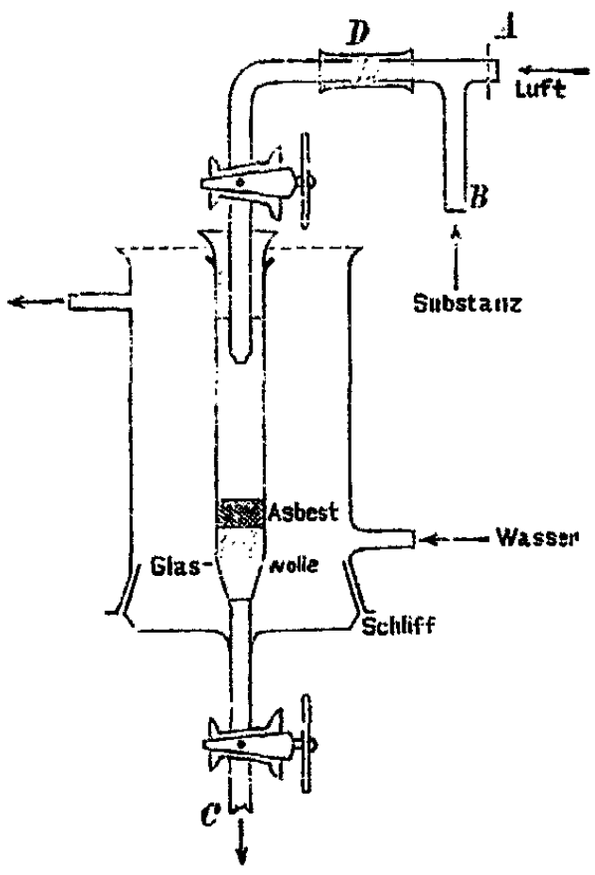
Wie aus den vorstehenden Beispielen ersichtlich wird, ist die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids eine ziemlich allgemeine, soweit es sich um Umsetzungen wasserfreier Halogenverbindungen handelt; auch geht aus denselben klar hervor, dass sie im Wesentlichen in ihrer Wirkung einer Herabsetzung der Dissociationstemperatur dieser Verbindungen gleichkommt. Ich bin der Ueberzeugung, dass die Erklärung für diese Erscheinung zum Theil in den Eigenschaften intermediär gebildeter Aluminiumchloriddoppelverbindungen begründet ist, und habe deshalb das Studium solcher Verbindungen, deren bereits mehrere, wie z. B. $Al_2Cl_6.2PCl_5$; $Al_2Cl_6.2SO_2$; $Al_2Cl_6.2NOCl$ und $Al_2Cl_6.SCl_4$ bekannt sind, in Aussicht genommen.

Den ersten Erfolg, welchen ich in dieser Richtung gemeinschaftlich mit Hrn. Plato erzielt habe, theile ich im Folgenden mit; er betrifft ein Zwischenproduct bei der ersten der obengenannten Reactionen, welche sich zwischen Sulfurylchlorid, Schwefel und Aluminiumchlorid abspielt.

Während dieser Reaction scheiden sich unter gewissen Bedingungen feine Nädelchen aus; diese zeigen in frischem Zustande genau dieselbe katalytische Wirkung wie das Aluminiumchlorid selbst, sind aber erheblich zersetzlicher, d. h. sehr empfindlich, nicht nur gegen Feuchtigkeit, sondern auch gegen Wärme, indem sie schon bei ge-

wöhnlicher Temperatur Chlor abspalten. Dieselbe Verbindung erhält man leichter, wenn man eine Lösung von Aluminiumchlorid in Sulfurylchlorid tropfenweise mit Schwefeldichlorid versetzt. Ihre Reindarstellung und Analyse war mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft, doch gelangten wir mit Hülfe des beistehend abgebildeten Apparates in folgender Weise zum Ziel:

Unter möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit löst man das Aluminiumchlorid in Sulfurylchlorid und filtrirt die Lösung durch einen Gooch-Tiegel in eine Saugflasche; dieser wird ein doppelt durchbohrter Stopfen aufgesetzt, der einerseits einen Scheidetrichter mit Schwefeldichlorid, andererseits ein bewegliches Glasrohr trägt, welches zu Anfang herausgezogen und verschlossen ist. Nachdem man durch



langsames Eintropfen des Dichlorids in die Saugflasche die Doppelverbindung dargestellt hat, wird das Glasrohr eingeschoben und dann mit dem T-Rohr *B* in beistehendem Apparat verbunden. Dieser Apparat selbst, dessen Construction sich aus der Zeichnung ergiebt, wurde ohne den äusseren Mantel zuvor genau gewogen und sitzt auf einer Saugflasche; durch das Rohr *A* steht er mit der äusseren Luft in Verbindung, welche vor dem Eintritt durch Schwefelsäure gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet wird. Der äussere Mantel enthält Eis zur Kühlung.

Durch Ansaugen bei *C*, während *A* geschlossen bleibt, wird die zu analysirende Substanz hereingebracht, dann durch Nachsaugen von Sulfurylchlorid gewaschen und im Luftstrom getrocknet, bis die abziehende Luft keine Chlorreaction mehr giebt. Man schliesst nun die Hähne, nimmt den äusseren Mantel weg, löst die Kautschukverbindung *D* und wiegt den Apparat wieder, sobald sich dessen Temperatur mit der Umgebung ausgeglichen hat. Zur Zersetzung bringt man alsdann den Apparat an seinen Platz zurück, schaltet hinter die Saugflasche Absorptionsgefässe mit rauchender Salpetersäure, Silbernitratlösung und Ammoniak und bringt vor den Apparat statt der Trockenapparate gleichfalls eine Waschflasche mit rauchender Salpetersäure; nun öffnet man den Hahn bei *C*, saugt an, öffnet auch *D* und lässt die Salpetersäuredämpfe eintreten, welche die Zersetzung

rasch soweit fördern, dass man ohne Gefahr vorsichtig Wasser nachfliessen lassen kann.

In den Vorlagen bestimmten wir nach einander Chlor, Aluminium und die Schwefelsäure, und erhielten Zahlen, welche die Zusammensetzung der Substanz mit Sicherheit zu $AlSCl_7 = AlCl_3.SCl_4$ ergaben.

Es liegt also ein bisher noch nicht bekanntes

Aluminiumchlorid-Schwefeltetrachlorid

vor.

0.5515 g Sbst.: 0.4295 g Cl, 0.0490 g Al. — 1.0923 g Sbst.: 0.8550 g Cl, 0.1066 g S, 0.1039 g Al.

$AlSCl_7$. Ber. Cl 80.81, S 10.40, Al 8.78
Gef. » 77.78, 78.30, » 9.75, » 9.5, 9.5.

Atomverhältniss gef. S:Al:Cl = 0.333:0.385:2.4 = 1:1.15:7.23.

Die Zahlen sind nicht so scharf, wie man sie von einer guten Analyse erwarten könnte; doch rührt dies von etwas Feuchtigkeit (ca. 2.5 pCt.) her, die wir trotz aller Sorgfalt nicht völlig auszuschliessen vermochten, und die auch die hohen Zahlen für Aluminium leicht erklärlich macht.

Die Verbindung beginnt schon bei 25°, einen Theil ihres Chlors abzugeben, verliert bei 65° auch einen Theil ihres Schwefels, welcher offenbar als SCl, weggeht und wird dabei erst flüssig, später wieder fest, und es hinterbleibt Aluminiumchlorid als harte, trockne Masse, die nur noch wenig S_2Cl_2 mechanisch aufgesogen enthält[1]).

In wie weit erlaubt nun die Bildung dieser Verbindung einen Schluss auf die Ursache der katalytischen Wirkung des Aluminiumchlorids?

Nimmt man die Existenz von Schwefeldichlorid an — und man hat bisher keinen Grund, es zu bezweifeln, — so hat man als ihre Bildungsgleichung:

$$3\,SCl_2 + AlCl_3 = AlCl_3.SCl_4 + S_2Cl_2.$$

Dies entspricht auch den thatsächlichen Verhältnissen insoweit, als die Sulfurylchlorid-Mutterlauge das Schwefelchlorür enthält, welches sich durch seine Farbe leicht zu erkennen giebt. Es hat also das Aluminiumchlorid den Anstoss zu weiterer Chlorirung des Schwefeldichlorids gegeben, und es wäre denkbar, dass bei der Leichtigkeit, mit der das aufgenommene Chlor wieder abgespalten wird, der Verbindung $AlCl_3.SCl_4$ vorübergehend die Rolle eines Chlorüberträgers zufällt. Es wäre danach anzunehmen, dass einerseits das Bestreben des Aluminiumchlorids, bei Gegenwart von Schwefel eine so hoch chlorirte Doppelverbindung zu bilden, die Dissociation des Sulfurylchlorids in Chlor und Schwefligsäure erleichtere, und dass

[1]) Wir haben diese Zersetzung gleichfalls in dem oben skizzirten Apparat untersucht.

andererseits die Gegenwart von niedrigen Schwefelchloriden alsbald wieder die Abgabe des Chlors aus dieser Verbindung herbeiführe; doch scheint mir diese Erklärung ein Kreisschluss, da sie mit Hülfe der Doppelverbindung den Begriff »katalytische Wirkung« nur umschreibt. Die Verbindung $AlCl_3.SCl_4$ ist als eventuelles Zwischenproduct der Reaction zwar sehr interessant, die Erklärung der Reaction selbst aber, glaube ich, ergiebt sich eher aus einer Untersuchung über den Einfluss des Aluminiumchlorids auf die Dissociation der verschiedenen Chloride, sowie auch auf diejenige der Moleküle des Schwefels und Phosphors, und solche Versuche habe ich nunmehr gleichfalls in Angriff genommen.

Ob andere Metallhaloïde, so besonders das Chromichlorid und Ferrichlorid, sich dem Aluminiumchlorid ähnlich verhalten (vorläufige Versuche haben ein negatives Resultat ergeben), habe ich noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Dagegen kann ich heute schon mittheilen, dass eine solche dissociirende Wirkung nicht nur auf Metallhalogensalze beschränkt ist, sondern sich auch bei Salzen anderer Säuren findet, worüber ich binnen Kurzem berichten werde.

Berlin, den 28. Mai 1901.

270. Otto Diels: Zur Kenntniss de Fluorens.

(I. Mittheilung.)

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 4. Juni 1901.)

Während die Nitrirung des Anthracens und Phenanthrens nur auf Umwegen gelingt, führt sie beim Fluoren leicht und glatt zum 2-Nitrofluoren [1]). Dieses lässt sich, wie Strassburger gezeigt hat, mit Zinn und Salzsäure zum Aminofluoren [2]) reduciren; weit vortheilhafter ist indessen nach meinen Erfahrungen die Reductionsmethode mit Zinkstaub und Chlorcalcium in verdünnt-alkoholischer Lösung, weil sie schnell und nahezu quantitativ verläuft und ein sehr reines Product liefert. — Da das Aminofluoren noch nicht näher untersucht ist, so habe ich zunächst einige einfache Umwandlungsproducte desselben, nämlich Diazoverbindung, Phenol und Hydrazin, dargestellt.

Die Diazoverbindung, die man leicht in festem Zustande isoliren kann, krystallisirt mit 2 Molekülen Wasser, ist völlig beständig und in kaltem Wasser verhältnissmässig sehr schwer löslich. Nach den üblichen Reductionsmethoden lässt sie sich leicht in das Fluoryl-

[1]) Strassburger, diese Berichte 17, 107 [1884]. [2]) Desgl. 17, 108 [1884].

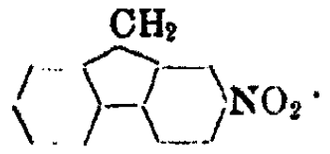
hydrazin umwandeln. Letzteres bildet schöne und schwerlösliche Hydrazone, sodass es zur Charakterisirung von Aldehyden und Ketonen bisweilen mit Vortheil Verwendung finden dürfte.

Die Oxydation des 2-Nitrofluorens führt ganz glatt zum 2-Nitrodiphenylenketon.

Bei der Reduction dieser Verbindung gewinnt man, je nach den Versuchsbedingungen, verschiedene Producte. Durch Schwefelammonium wird nur die Nitrogruppe verändert, und es entsteht in guter Ausbeute das noch nicht bekannte 2-Aminofluorenon, ein Isomeres des von Graebe auf ganz anderem Wege erhaltenen 4-Aminodiphenylenketons[1]).

Durch Diazotirung gelangt man auch hier zu einer wohlkrystallisirten, beständigen und schwerlöslichen Diazoverbindung, welche beim Kochen mit Wasser in das entsprechende 2-Oxyfluorenon übergeht. Letzteres gleicht in Aussehen und Verhalten dem Alizarin, doch ist die Farbe der Salzlösungen viel weniger intensiv, und es gelingt nicht, den Farbstoff durch Beizen auf der Faser zu fixiren.

Reducirt man dagegen das 2-Nitrofluorenon mit Zinkstaub und Chlorcalcium in verdünnt-alkoholischer Lösung, so beobachtet man intermediär die Bildung des eben erwähnten, tiefgefärbten Aminoketons, doch wandelt sich dieses bei weiterer Reduction in den 2-Amino-Fluorenalkohol um.

2-Nitrofluoren[2]), 

30 g technisches Fluoren[3]) werden in 250 ccm heissem Eisessig gelöst, die Lösung auf ca. 50° abgekühlt, mit 40 ccm Salpetersäure (1.4 spec. Gewicht) unter Umschütteln versetzt und auf ca. 80—85° erhitzt. Beim Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einem Brei ganz feiner, gelblich-weisser Nadeln, die fast reines Nitrofluoren darstellen. Die Ausbeute beträgt 90—100 pCt. vom Fluoren. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Nitrofluorens liegt bei 153°, während die ganz reine Verbindung bei 156° (corr.) schmilzt.

2-Aminofluoren.

30 g trocknes und möglichst fein gepulvertes Nitrofluoren werden in 1 L Alkohol vom specifischen Gewicht 0.87 aufgeschlämmt, mit

[1]) Graebe, Ann. d. Chem. 284, 310 [1894].

[2]) Die hier angegebene Nitrirungsvorschrift bietet gegenüber der Strassburger'schen wesentliche Vortheile.

[3]) Für die gütige Ueberlassung grösserer Mengen Fluoren sage ich Hrn. Professor Dr. Krämer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

einer Lösung von 10 g Chlorcalcium in 15 ccm Wasser, sowie 300 g Zinkstaub versetzt und 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man filtrirt sodann heiss vom Zinkstaub ab, zieht Letzteren nochmals mit siedendem Alkohol aus und versetzt die vereinigten Filtrate mit viel Wasser. Dabei scheidet sich das Aminofluoren als dicker, weisser Krystallbrei aus, der filtrirt und mit Wasser ausgewaschen wird. Ausbeute ca. 85 pCt. der Theorie. Die Verbindung ist bereits ziemlich rein und schmilzt bei 123°. Zur völligen Reinigung krystallisirt man sie aus verdünntem Alkohol um, wobei sie in compacten, büschelförmig verwachsenen Nadeln anschiesst und der Schmelzpunkt sich auf 129° (corr. 130°) erhöht[1]).

0.2471 g Sbst.: 16.9 ccm N (17.5°, 757 mm).

$C_{13}H_{11}N$. Ber. N 7.75. Gef. N 7.87.

Das Aminofluoren bildet schöne, schwerlösliche Salze.

Zur Darstellung des salzsauren Salzes erhitzt man am besten 2 g feingepulvertes Aminofluoren mit 55 ccm Wasser und 2.7 g Salzsäure (1.19) zum Sieden, wobei klare Lösung stattfindet. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in glänzenden, unregelmässigen Blättchen aus. In salzsäurehaltigem Wasser ist das Hydrochlorat viel schwerer löslich, es wird daher aus der heissen, wässrigen Lösung selbst durch verdünnte Salzsäure sofort abgeschieden. Die salzsaure Lösung des Amino-Fluorens färbt den Fichtenspahn intensiv feuerroth.

Das Sulfat ist noch schwerer löslich und bildet flimmernde, undeutlich gezackte Krystallblättchen.

2-Diazofluorenchlorid.

15 g Aminofluoren werden mit 550 ccm Wasser sehr sorgfältig verrieben, mit 20 g concentrirter Salzsäure (1.19) versetzt und zum Sieden erhitzt. Die klare Lösung kühlt man dann schnell auf ca. 40° ab, sodass sich das Salz möglichst feinkörnig abscheidet und fügt eine gesättigte, wässrige Lösung von 6 g Natriumnitrit unter Umschütteln hinzu. Hierbei verschwindet das Salz, und es entsteht eine klare, braungelbe Lösung, die beim Abkühlen mit Eis zu einem dicken Brei feiner, reingelber Nadeln gesteht. Diese saugt man ab, löst sie zur völligen Reinigung in warmem Alkohol und fällt mit Aether.

Die Ausbeute an festem, reinem Diazosalz beträgt 100 pCt. vom Gewichte des Aminofluorens.

Zur Analyse wurde die Verbindung im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Sie enthält dann 2 Moleküle Wasser, die sie ohne Zersetzung nicht abgiebt:

---

[1]) Strassburger giebt den Schmelzpunkt des Aminofluorens zu 124—125° an.

0.1673 g Sbst.: 15.6 ccm N (18°, 753 mm). — 0.1600 g Sbst.: 14.9 ccm N (19°, 755 mm). — 0.2075 g Sbst.: 18.6 ccm N (16.5°, 765 mm). — 0.1991 g Sbst.: 0.4312 g CO_2, 0.0885 g H_2O. — 0.2008 g Sbst.: 0.1100 g AgCl.

$C_{13}H_9N_2Cl, 2H_2O$. Ber. C 58.97, H 4.92, N 10.58, Cl 13.21.
Gef. » 59.06, » 4.93, » 10.67, 10.63, 10.50, » 13.44.

Das Fluorendiazoniumchlorid bildet in reinem Zustande schöne, tiefgelbe Nadeln, die sich an Luft und Licht allmählich etwas grünlich färben. Beim schnellen Erhitzen verpufft die Verbindung schwach unter Hinterlassung schwer verbrennlicher Kohle. Im Capillarrohr erhitzt, färbt sie sich bei ca. 116° bräunlich und zersetzt sich unter Aufschäumen bei 118—119° (corr. 119—120°).

In kaltem Wasser ist der Diazokörper verhältnissmässig schwer löslich: 1 Theil bedarf zu seiner Lösung etwa 40 Theile Wasser von 18°. Sehr reichlich löst er sich dagegen in heissem Wasser und scheidet sich beim schnellen Abkühlen unverändert in gelben Nadeln ab. Erhitzt man die wässrige Lösung zum Kochen, so tritt Stickstoffentwickelung, Verharzung und Bildung des Phenols ein.

Auch von warmem Alkohol wird das Salz reichlich aufgenommen und durch Aether in schönen Nadeln ausgefällt.

Noch schwerer löslich als das Diazoniumchlorid sind das entsprechende Bromid und Jodid.

Das Erstere fällt aus der Diazolösung durch Bromwasserstoff sofort in weisslichen verfilzten Nadeln aus, während das analog entstehende Jodid gelb aussieht. Beide Salze sind selbst in heissem Wasser schwer löslich.

Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Kaliumbichromat erzeugen in der wässrigen Lösung des Diazosalzes sehr schwer lösliche Doppelsalze. Die beiden Ersteren sind gelblichweiss, das Letztere orangefarbig.

Mit Phenolen und Phenolsulfosäuren bildet die Diazoverbindung sofort die entsprechenden Azofarbstoffe, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

2-Oxyfluoren.

1 Theil Diazofluorenchlorid wird in etwa 60—70 Theilen Wasser gelöst und auf dem Wasserbade bis zum Nachlassen der Stickstoffentwickelung erwärmt. Das Rohproduct, welches aus einer bräunlichen Krystallmasse besteht, behandelt man nach dem Abfiltriren mit sehr verdünnter Natronlauge, filtrirt abermals und übersättigt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure. Dabei fällt das Phenol zunächst als weisse, voluminöse Masse aus, die beim kurzen Erwärmen krystallinisch wird. — Die Ausbeute ist sehr schwankend. — Zur Analyse wurde die Verbindung zweimal aus siedender 50-procentiger Essigsäure umgelöst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2005 g Sbst.: 0.6333 g CO_2, 0.1010 g H_2O.

$C_{13}H_{10}O$. Ber. C 85.71, H 5.49.
Gef. » 86.14, » 5.59.

Beim Erhitzen im Capillarrohr sintert die Substanz von 166° ab und schmilzt scharf bei 168° (corr. 171°).

In kaltem Wasser fast unlöslich, wird die Verbindung wenig von siedendem Wasser aufgenommen und beim Erkalten wieder in flimmernden Blättchen abgeschieden. Eisenchlorid ruft in der wässrigen Lösung keine Färbung hervor.

In Aether, Alkohol und Aceton löst sich das Oxyfluoren sehr leicht, ebenso in heissem Chloroform und heisser Essigsäure. Aus letzteren Lösungsmitteln krystallisirt es beim Erkalten in büschelförmig verwachsenen Nadeln. — Sehr schwer löslich ist die Verbindung in Ligroïn.

In verdünnten Alkalilaugen und heissem Ammoniak löst sich das Phenol leicht. Das Kaliumsalz wird aus seiner wässrigen Lösung durch starke Kalilauge in kleinen Nadeln abgeschieden. Verdünnte Säuren fällen das Phenol aus seinen Salzlösungen amorph und voluminös aus, doch geht es beim Erwärmen sofort in den krystallinischen Zustand über.

2-Fluorylhydrazin.

12 g Diazofluorenchlorid werden in 500 g Wasser gelöst und eine gesättigte, wässrige Lösung von 2½ Mol.-Gew. Natriumsulfit (= 36 g 40-procentige Bisulfitlauge, mit 33-procentiger Natronlauge neutralisirt) hinzugegeben. Zu der zuerst rothbraunen, bald gelb werdenden Mischung fügt man weitere 500 ccm Wasser hinzu und erhitzt zum Sieden, wobei klare Lösung eintritt. Nun giebt man 40 g Zinkstaub und 100 ccm 50-procentige Essigsäure hinzu, filtrirt, sobald die Flüssigkeit farblos geworden ist, und versetzt das Filtrat noch heiss mit ⅓ des Volumens rauchender Salzsäure, wobei das salzsaure Fluorylhydrazin sofort in gelblich-weissen, krystallinischen Flocken ausfällt. Nach einigen Stunden saugt man das Salz ab, löst es in ca. 1 L siedendem Wasser und übersättigt noch heiss mit Ammoniak. Dabei scheidet sich das Fluorylhydrazin als ganz weisse, mitunter voluminös amorphe, meistens jedoch krystallinische Masse ab. Man kühlt unter Luftabschluss ab, saugt dann möglichst schnell auf ein Leinwandfilter, wäscht mit Wasser aus und trocknet das Hydrazin sofort im Vacuum. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Zur Analyse wurde das trockne Rohproduct aus siedendem, absolutem Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2009 g Sbst.: 0.5852 g CO_2, 0.1111 g H_2O. — 0.1688 g Sbst.: 20.2 ccm N (18°, 772 mm).

$C_{13}H_{12}N_2$. Ber. C 79.58, H 6.12, N 14.27.
Gef. » 79.44, » 6.14, » 14.05.

Im Capillarrohr erhitzt, beginnt die Verbindung bei 165° zu sintern und schmilzt bei 167—168° (corr. 170—171°).

In kaltem Wasser ist das Hydrazin unlöslich; die in der Siedehitze hergestellte Lösung reducirt Fehling'sche und Silber-Lösung sofort.

In der Kälte wird das Fluorylhydrazin nur schwierig von den üblichen Solventien aufgenommen, in der Wärme viel reichlicher. Aus der heiss gesättigten, alkoholischen Lösung fallen beim Abkühlen glänzende, fast farblose Blättchen aus, die häufig büschelförmig angeordnet sind. Die Krystallisation aus Chloroform besteht aus hübschen, vierseitigen, rhombischen Tafeln. — Da das Hydrazin auch in Aether schwer löslich ist, so gelingt seine Isolirung durch Ausäthern nur bei Anwendung grosser Aethermengen. — Eisessig und auch 50-procentige Essigsäure lösen das reine Hydrazin schon in der Kälte. —

Die Salze des Fluorylhydrazins sind sehr schwer in Wasser löslich. Am besten gelingt ihre Darstellung, wenn man die Base in 50-procentiger Essigsäure löst und die betreffenden Säuren hinzufügt. Durch Fällen mit verdünnter Salzsäure gewinnt man so das in unregelmässigen Blättchen krystallisirende Chlorid, während durch verdünnte Schwefelsäure das Sulfat entsteht, welches büschelförmig verwachsene Blättchen bildet. — Während das reine und trockne Fluorylhydrazin recht haltbar ist, oxydiren sich feuchte und unreine Präparate rasch unter Bräunung.

Mit Aldehyden und Ketonen bildet die Base schwer lösliche, schön krystallisirte Hydrazone.

1. Benzaldehyd-Fluorylhydrazon.

0.5 g Fluorylhydrazin wird in 5 ccm 50-procentiger Essigsäure gelöst und mit einer Mischung von 0.25 g Benzaldehyd und 2 ccm Alkohol versetzt. Sofort fällt das Hydrazon als dichter, weissgelber Niederschlag aus, der mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und aus siedendem Essigester umgelöst wird. Man erhält so schöne, gelbliche, glänzende Blättchen, die beim Erhitzen von etwa 182° ab sintern und unscharf um 188° schmelzen.

0.1681 g Sbst.: 13.7 ccm N (10°, 756.5 mm).

$C_{20}H_{16}N_2$. Ber. N 9.86. Gef. N 9.72.

2. Furfurol-Fluorylhydrazon.

Zu einer Lösung von 0.5 g Fluorylhydrazin in 5 ccm 50-procentiger Essigsäure giebt man eine solche von 0.25 g Furfurol in 2 ccm Alkohol schnell hinzu. Das Hydrazon, welches sich auch hier sofort abscheidet, bildet nach dem Umkrystallisiren aus Essigester glän-

zende, bräunliche Blättchen, die bei 186—187° (corr. 190—191°) schmelzen.

0.1745 g Sbst.: 14.6 ccm N (9°, 759.5 mm).

$C_{18}H_{14}ON_2$. Ber. N 10.18. Gef. N 10.07.

3. Aceton-Fluorylhydrazon.

Man löst 1.1 g Fluorylhydrazin in 10 ccm 50-procentiger Essigsäure und fügt 0.3 g Aceton hinzu. Das sofort ausfallende Hydrazon wird aus siedendem Alkohol umgelöst und dann in bräunlichen, flimmernden Täfelchen erhalten. Beim Erhitzen sintert es von ca 125° und schmilzt bei 135—136° (corr. 137—138°).

0.1996 g Sbst.: 0.5910 g CO_2, 0.1206 g H_2O.

$C_{16}H_{16}N_2$. Ber. C 81.01, H 6.75.

Gef. » 80.75, » 6.71.

4. Acetessigester-Fluorylhydrazon.

Aus 0.5 g Fluorylhydrazin in 5 ccm 50-procentiger Essigsäure und 0.5 g Acetessigester in 3 ccm Alkohol entsteht beim Zusammengiessen das schön krystallisirende Hydrazon. Aus Alkohol in der Hitze umgelöst, bildet es prachtvoll glänzende, schwach gelbliche Nadeln, die bei 123° (corr. 124°) schmelzen.

0.2018 g Sbst.: 0.5491 g CO_2, 0.1226 g H_2O.

$C_{19}H_{20}O_2N_2$. Ber. C 74.03, H 6.49.

Gef. » 74.21, » 6.75.

2-Nitrofluorenon.

Das 2-Nitrofluorenon hat man früher durch Nitrirung des Diphenylenketons in keineswegs glatter Reaction erhalten. Quantitativ dagegen verläuft die Oxydation des Nitrofluorens.

30 g möglichst fein gepulvertes Nitrofluoren werden mit 300 ccm Eisessig und 102 g gröblich zerstossenem Natriumdichromat am Rückflusskühler gekocht. Zunächst entsteht eine klare, dunkelbraune Lösung, die sich bald mit glänzenden Krystallnadeln erfüllt. Nach 1 Stunde lässt man erkalten, filtrirt dann den Krystallbrei ab und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus. Die so erhaltenen, glänzenden, schwefelgelben Krystalle schmelzen bei 218—219° (corr. 222—223°), sind also völlig rein.

2-Aminofluorenon.

Man vertheilt 10 g sehr fein gepulvertes Nitrofluorenon in 600 ccm absolutem Alkohol, fügt 70 ccm concentrirtes, wässriges Ammoniak hinzu und leitet in die schwach siedende Flüssigkeit Schwefelwasserstoff ein. Das Nitrofluorenon verschwindet allmählich, und nach etwa 1¼ Stunde resultirt eine klare, tiefrothe Flüssigkeit. Nun destillirt man etwa 500 ccm ab, filtrirt und versetzt das Filtrat mit viel Wasser.

Dabei fällt ein schmutzig violetter Krystallbrei aus, der im wesentlichen aus der gesuchten Verbindung, gemengt mit Schwefel, besteht. Er wird abgesaugt und mit einem Gemisch von 100 ccm Wasser und 20 ccm verdünnter Salzsäure ausgekocht.

Vom Ungelösten filtrirt man heiss ab und übersättigt das Filtrat sofort mit Ammoniak. So erhält man tiefviolette Krystallflocken, die einmal aus ziemlich wenig heissem, absolutem Alkohol umgelöst werden und dann in prachtvoll glänzenden, tiefviolettrothen, dicken Prismen anschiessen. Die Ausbeute an dieser fast reinen Verbindung beträgt etwa 65 pCt. der Theorie. Zur Analyse wurde der Körper noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

0.2009 g Sbst.: 0.5889 g CO_2, 0.0843 g H_2O. — 0.2055 g Sbst.: 12.5 ccm N (17.5°, 770 mm).

$C_{13}H_9ON$. Ber. C 80.00, H 4.61, N 7.17.
Gef. » 79.94, » 4.71, » 7.13.

Im Capillarrohr erhitzt, sintert das Aminofluorenon von 156° ab und schmilzt bei 160° (corr. 163°) zu einer tiefrothen Flüssigkeit.

In Wasser fast unlöslich, löst sich die Verbindung in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Wärme ziemlich reichlich, so in Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform. Sehr schwer löslich ist sie dagegen in Petroläther. — Auch von Eisessig und heisser Essigsäure wird sie leicht aufgenommen.

Das 2-Aminofluorenon ist nur eine schwache Base, denn die aus saurer Lösung sich abscheidenden, prachtvoll krystallisirenden Salze werden bereits durch Wasser zerlegt. Auffallend ist der enorme Farbenunterschied zwischen Base und zugehörigen Salzen; Letztere sind nämlich hellgelb gefärbt, während das Aminofluorenon, wie schon erwähnt, eine tiefviolettrothe Farbe besitzt.

Dargestellt wurde das Hydrochlorat: 5 g feingepulverte Base werden mit einer Mischung von 130 ccm Wasser und 12 ccm Salzsäure (1.19) zum Sieden erhitzt, mit Thierkohle aufgekocht und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt das salzsaure Salz in sternförmig gruppirten, stark glänzenden, gelblichen Prismen aus. Zur Analyse wurden diese filtrirt und im Vacuum über Kalihydrat und Schwefelsäure getrocknet:

0.2010 g Sbst.: 0.4958 g CO_2, 0.0805 g H_2O. — 0.2643 g Sbst.: 14 ccm N (19°, 749.5 mm). — 0.2087 g Sbst.: 0.1297 g AgCl.

$C_{13}H_9ON.HCl$. Ber. C 67.38, H 4.30, N 6.04, Cl 15.33.
Gef. » 67.27, » 4.45, » 5.99, » 15.33.

Die salzsaure Lösung des Aminoketons färbt einen Fichtenspahn intensiv feuerroth.

Phenylhydrazon des 2-Aminofluorenons.

0.5 g des eben beschriebenen Ketons werden in 10 ccm siedendem, absolutem Alkohol gelöst und mit einem Gemisch von 0.3 g Phenyl-

hydrazin und 3 ccm 50-procentiger Essigsäure versetzt. Kocht man einige Minuten, so tritt ein Farbenumschlag ein. Die tiefrothe Lösung wird braungelb, und nach etwa ½-stündigem Stehen scheiden sich prachtvoll goldgelbe, wawellitartige Krystalldrusen aus, die von der Mutterlauge befreit und einmal aus siedendem Alkohol umgelöst werden.

Beim Erhitzen sintert das Hydrazon von etwa 138° und schmilzt nicht sehr scharf bei 146° (corr. 148°).

0.2008 g Sbst.: 21.9 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{19}H_{15}N_3$. Ber. N 12.63. Gef. N 12.45.

4-Aminobiphenylcarbonsäure.

Graebe[1]) hat bei der Kalischmelze des 4-Aminofluorenons in glatter Reaction Phenanthridon erhalten. Dagegen wird das von mir dargestellte 2-Aminofluorenon unter Bildung einer Aminobiphenylcarbonsäure aufgespalten.

3 g feingepulvertes Aminofluorenon werden mit 9 g gepulvertem Aetzkali gemischt, einige Tropfen Wasser hinzugefügt, im Paraffinbad auf 260° erhitzt und ca. 20—25 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Die rothe Substanz schmilzt zunächst und verwandelt sich schliesslich in eine grüngraue, körnige Masse. Man pulverisirt diese, löst sie in 15 ccm Wasser und säuert mit verdünnter Salzsäure schwach an. Von dem in braunen Flocken ausfallenden Nebenproduct filtrirt man ab und übersättigt das Filtrat mit einer gesättigten Lösung von Natriumacetat. Dabei fällt ein Oel aus, das beim Reiben bald fest wird und dann eine weisse, körnige Masse bildet. Ausbeute 2.2 g. Die Verbindung, die nicht ganz scharf um 215° schmilzt, wurde zur Analyse zweimal aus siedendem Alkohol umgelöst, aus dem sie in hübschen, weissen, spindelförmigen Blättchen krystallisirt:

0.1687 g Sbst.: 0.4530 g CO_2, 0.0837 g H_2O. — 0.2151 g Sbst.: 12.2 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{13}H_{11}O_2N$. Ber. C 73.24, H 5.17, N 6.57.
Gef. » 73.24, » 5.51, » 6.37.

Die Verbindung ist in heissem Wasser schwer löslich, ebenso in siedendem Alkohol. Aus beiden Lösungsmitteln krystallisirt sie in farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln. Auch heisses Aceton, Chloroform und Aether lösen nur schwierig.

2-Diazofluorenonchlorid.

2 g 2-Aminofluorenon werden mit 70 ccm Wasser sorgfältig verrieben, 6 g Salzsäure (1.19) hinzugefügt und zum Sieden erhitzt. Die

[1]) Graebe, Ann. d. Chem. 284, 312 [1894].

klare Lösung kühlt man schnell auf ca. 50° ab und trägt eine concentrirte, wässrige Lösung von 0.8 g Natriumnitrit unter Umschütteln ein, wobei das Salz in Lösung geht. Beim Abkühlen erhält man das Diazosalz in goldglänzenden, kleinen, gelblichen Nadeln in einer Ausbeute von 1.5 g.

Die Verbindung ist analog dem 2-Diazofluorenchlorid recht beständig: Im Reagensglas schnell erhitzt oder mit einem heissen Draht berührt, zersetzt sie sich heftig unter Zurücklassung schwer verbrennlicher Kohle. Im Capillarrohr erhitzt, zersetzt sie sich bei 128°. Kaltes Wasser löst das Diazoniumchlorid ziemlich schwer, aus heissem lässt es sich unzersetzt umkrystallisiren. Beim Kochen der wässrigen Lösung tritt Stickstoffentwickelung und Bildung des Phenols ein.

2-Oxyfluorenon.

Bei der Ueberführung des 2-Aminofluorenons in das entsprechende Phenol ist es zweckmässig, von dem reinen Diazofluorenonchlorid auszugehen: 3 g Diazofluorenonchlorid werden mit ca. 200 ccm Wasser auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung erwärmt, wobei sich die Flüssigkeit mit rothbraunen Nadeln erfüllt. Diese filtrirt man ab und krystallisirt sie aus siedender, 50-procentiger Essigsäure unter Anwendung von Thierkohle um. Man erhält so prachtvoll glänzende, alizarinrothe Krystallnadeln in einer Ausbeute von etwa 55 pCt. der Theorie. Zur Analyse wurde die Verbindung bei 100° getrocknet.

0.1786 g Sbst.: 0.5218 g CO_2, 0.0722 g H_2O.

$C_{13}H_8O_2$. Ber. C 79.59, H 4.08.

Gef. » 79.66, » 4.48.

Erhitzt, sublimirt die Substanz schon vor dem Schmelzen, sie sintert von ca. 200° ab und schmilzt bei 206—207° (corr. 210—211°).

Von siedendem Wasser wird der Körper nur wenig aufgenommen, von kaltem garnicht. Alkohol und Aether lösen in der Kälte nur wenig, in der Wärme reichlicher. Geeignete Krystallisationsmittel sind warmer Eisessig und heisse, 50-procentige Essigsäure.

Von Alkalilaugen wird das Phenol leicht, schwieriger von Ammoniak mit weinrother Farbe gelöst. Verdünnte Säuren fällen es aus seinen Salzlösungen in kleinen, röthlichen Nadeln.

2-Amino-9-Fluorenalkohol.

Man suspendirt 5 g fein gepulvertes 2-Nitrofluorenon in 250 ccm Alkohol (spec. Gew. 0.87), fügt eine Lösung von 3 g Chlorcalcium in 5 ccm Wasser und 20 g Zinkstaub hinzu und kocht am Rückflusskühler. Sofort nach Beginn des Erhitzens färbt sich das Gemisch tiefroth (Bildung von Aminofluorenon), entfärbt sich aber nach 15

Minuten völlig. Nach 20 Minuten filtrirt man heiss vom Zinkstaub und destillirt vom Filtrate etwa 180 ccm ab. Der Rückstand lässt beim Erkalten 2.5 g eines röthlichen, krystallinischen Productes ausfallen. Dieses löst man unter Anwendung von Thierkohle zweimal aus siedendem Alkohol um und erhält dann prachtvoll irisirende, farblose Nadeln:

0.1760 g Sbst.: 0.4988 g CO_2, 0.0876 g H_2O. — 0.1833 g Sbst.: 11.1 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{13}H_{11}ON$. Ber. C 80.20, H 5.57, N 7.10.
Gef. » 80.02, » 5.77, » 6.93.

Beim Erhitzen sintert die Verbindung von 192° und schmilzt bei 196° (corr. 200°).

In Aether sehr wenig löslich, wird der Aminofluorenalkohol von heissem Alkohol, Aceton und Chloroform ziemlich reichlich aufgenommen, ebenso von warmem Eisessig und heisser 50-procentiger Essigsäure. Mit Mineralsäuren bildet die Verbindung beständige Salze. In verdünnter Salzsäure ist sie auch in der Wärme ziemlich schwer löslich, und beim Erkalten krystallisirt das Hydrochlorat in dicken, oft zu Büscheln verwachsenen Prismen.

Kalte verdünnte Salpetersäure verwandelt den Aminofluorenonalkohol sofort in das schön krystallisirende Nitrat. Dieses löst sich in der Wärme ziemlich leicht und scheidet sich beim Abkühlen wieder in feinen, sternförmig vereinigten Prismen ab. Das Sulfat ist in der Wärme ziemlich leicht löslich. Es krystallisirt in sehr regelmässig gebildeten Prismen.

Von concentrirter Schwefelsäure wird der Körper mit tiefblauer Farbe aufgenommen; durch wenig Wasser schlägt diese in smaragdgrün um; mehr Wasser ruft völlige Entfärbung und Bildung eines weissen, amorphen Productes — wahrscheinlich des Diaminofluorenäthers — hervor.

Das Studium der Fluorenverbindungen ist auch auf die Chinoline des Fluorens und Fluorenons, auf die Diamine des Fluorens, sowie auf das Fluorenkalium ausgedehnt worden.

271. Ernst Täuber: Monosalicylsäureglycerinester.

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Mit Arbeiten über Salicylsäureglycerinester, welche praktische Ziele verfolgten, beschäftigt, habe ich eine irrthümliche Angabe in der Litteratur gefunden, die ich hierdurch berichtigen will.

Im Jahre 1877 hat C. Göttig[1]) als Monosalicylsäureglycerinester eine Substanz beschrieben, welche er beim Durchleiten von gasförmiger Salzsäure durch eine auf 100° erwärmte, gesättigte Lösung von Salicylsäure in Glycerin erhalten, und die sich als schweres Oel aus dem Reactionsgemisch ausgeschieden hatte.

Später beschreibt Göttig[2]) dieselbe Substanz, nach derselben Methode dargestellt, noch einmal, bezeichnet sie aber, ohne auf seine frühere Angabe Bezug zu nehmen, als Salicylsäuredichlorhydrinester.

Die letztere Auffassung ist, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe und wie auch leicht verständlich ist, vollkommen zutreffend. Der Dichlorhydrinester entsteht, wenn man nach den Angaben Göttig's arbeitet, in glatt verlaufender Reaction, ohne Nebenproducte. Er ist wohlcharakterisirt durch die Eigenschaft, sich aus dem Reactionsgemisch in dem Maasse, wie er sich bildet, unlöslich, in Form eines schweren Oeles auszuscheiden.

In seiner ersten Mittheilung beschreibt Göttig die Verbindung als Oel, während es ihm später gelang, sie krystallisirt, vom Schmp. 50°, zu erhalten. Nichtsdestoweniger ergiebt sich aus der Uebereinstimmung ihrer sonstigen Eigenschaften und ihrer Darstellungsweise die Identität der in beiden Fällen erhaltenen Producte mit aller Sicherheit, und die Verschiedenheit von dem von mir neuerdings dargestellten und weiter unten beschriebenen Monosalicylsäureglycerinester geht mit Gewissheit aus ihrer Unlöslichkeit in Glycerin, womit der Letztere in jedem Verhältniss mischbar ist, hervor.

Die Analyse, welche Göttig in seiner ersten Mittheilung anführt, ist unrichtig, das Product besitzt den für Dichlorhydrinester berechneten Chlorgehalt.

$C_{10}H_{10}O_3Cl_2$. Ber. Cl 28.51. Gef. Cl 28.32

Während also bei Anwendung von überschüssiger Salzsäure stets der Dichlorhydrinester der Salicylsäure erhalten wird, gelingt die Darstellung des wahren Monosalicylsäureglycerinesters ganz leicht, wenn man nur ganz geringe Mengen von Mineralsäuren auf

[1]) Diese Berichte 10, 1817 [1877]. [2]) Diese Berichte 24, 508 [1891].

das Gemenge von Salicylsäure mit überschüssigem Glycerin einwirken lässt.

Man verfährt z. B. in folgender Weise:

100 g Salicylsäure, 300 g Glycerin und 12 g verdünnter, ca. 60-procentiger Schwefelsäure werden zusammen im Kolben 40 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, anfänglich, so lange noch keine vollständige Lösung eingetreten ist, unter öfterem Schütteln. Die erkaltete, klare Lösung wird mit ihrem doppelten Volumen Wasser vermischt und mit zerkleinerter Krystallsoda unter Rühren so lange versetzt, bis eben eine deutliche alkalische Reaction erkennbar wird. Die Lösung wird jetzt noch weiter verdünnt, etwa mit ihrem halben Volumen Wasser, wodurch sie stark getrübt wird, und dann mindestens 4 Mal mit je 150—200 ccm Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen schüttelt man einige Male mit sehr wenig Eiswasser durch und trocknet sie dann mit geglühtem Kochsalz. Man destillirt etwas mehr als die Hälfte des Aethers ab und lässt die zurückbleibende Lösung im bedeckten Gefäss, unter öfterem Umrühren, in Eiswasser stehen. Verfügt man schon über krystallisirten Ester, so giebt man einige Gramm davon zu der Lösung, wodurch die Krystallisation sehr gefördert wird. Ohne diese Anregung bereitet es gewöhnlich einige Schwierigkeiten, Krystalle zu erhalten.

$C_{10}H_{12}O_5$. Ber. C 56.60, H 5.66.
Gef. » 56.58, » 5.74.

Der reine Ester bildet weisse, mikroskopische Krystalle vom Schmp. 76°. Er ist in kaltem Wasser nur etwa zu 1 pCt., in heissem Wasser dagegen und in Alkohol ausserordentlich leicht löslich. In Aether und in Chloroform ist er ziemlich leicht, in Benzol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht, in Petroleumäther schwer löslich. Mit Glycerin ist der Ester, zum Unterschied von dem Dichlorhydrinester, mischbar. Durch Alkalien und auch durch kohlensaure Alkalien wird er überaus leicht verseift; die Verseifung tritt schon dann ein, wenn man die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natrium- oder Kalium-Carbonat stehen lässt.

Berlin. Technologisches Institut der Universität.

272. H. Pauly: Ueber Bromderivate des Diaethylketons.

(Eingegangen am 30. Mai 1901.)

In der Kälte wirkt Brom auf Diaethylketon nur langsam ein, leicht dagegen bei Wasserbadtemperatur, und zwar entsteht bei Anwendung von einem Mol. Gew. Brom Monobromdiaethylketon, bei Anwendung von zweien symmetrisches Dibromdiaethylketon.

Monobromdiaethylketon, $CH_3.CHBr.CO.CH_2.CH_3$, wird erhalten, wenn man zu 20 g Keton, die sich über 60 ccm Wasser in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben befinden und auf dem Wasserbade auf ca. 80° erhitzt sind, tropfenweise 37.5 g Brom hinzufügt. Jeder Tropfen wird unter lebhafter Reaction entfärbt. Nachdem alles Brom eingetragen ist, wird das Oel mit Soda- und Bisulfit-Lösung gewaschen und fractionirt.

Stechend riechende, farblose Flüssigkeit, die bei 157—158° unter 732 mm Barometerstand unzersetzt siedet. Spec. Gewicht 1.37 bei 15° (v. Berg). Giebt keine Bisulfitverbindung.

0.1849 g Sbst.: 0.2102 g BrAg.

C_5H_9OBr. Ber. Br 48.49 pCt. Gef. Br 48.37.

Symm. Dibromdiaethylketon, $CH_3.CHBr.CO.CHBr.CH_3$, entsteht auf analoge Weise, wenn die doppelte Menge Brom angewandt wird. Zur Beendigung der Reaction lässt man, nachdem alles Brom eingetragen ist, noch einige Stunden auf dem Wasserbade stehen. Das Oel wird in vacuo fractionirt. Siedepunkt 80—81° unter 12 mm Druck, 193—195° unter Luftdruck (732 mm) bei rascher Destillation. Spec. Gew. 1.771 bei 18°. Sehr stechend riechendes, farbloses Oel.

0.2118 g Sbst.: 0.3259 g AgBr (Dr. Wikander).

$C_5H_8OBr_2$. Ber. Br 65.57. Gef. Br 65.48.

Das Dibromid ist dem *symm.* Dichloraceton sehr ähnlich, z. B. löst es sich in Barytlösung rasch auf. Die Lösung enthält einen Fehling'sche Flüssigkeit reducirenden Körper, der mit Phenylhydrazinacetat eine harzige Fällung giebt, vermuthlich Dioxydiaethylketon. Das Dibromid verbindet sich nicht mit Bisulfit, es reducirt Fehling'sche Lösung.

273. W. Autenrieth und R. Hennings: Ueber schwefelhaltige cyclische Verbindungen.

[Mittheilung aus der med. Abtheilung des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i/B.]

(Eingegangen am 25. Mai 1901.)

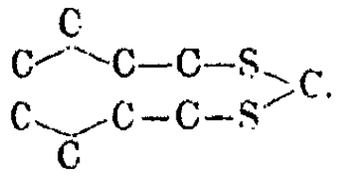
Vor einiger Zeit haben in diesen Berichten W. Autenrieth und K. Wolff[1]) eine Reihe von solchen sechsgliedrigen heterocyclischen Verbindungen beschrieben, welche im Ringsysteme zwei Schwefel- und vier Kohlenstoff-Atome enthalten und durch Condensation von Trimethylenmercaptan mit Aldehyden und mit Ketonen, resp. Ketonsäuren gebildet werden. Die Grundsubstanz all' dieser cyclischen Verbindungen ist das Tetramethylen-1.3-disulfid, $CH_2<\begin{matrix}CH_2.S\\CH_2.S\end{matrix}>CH_2$, das aus Trimethylenmercaptan mit Formaldehyd erhalten wird.

Durch Oxydation dieser Trimethylenmercaptale und Trimethylenmercaptole mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Schwefelsäure entstehen die entsprechenden Disulfone, die sämmtlich als Abkömmlinge des cyclischen Tetramethylen-1.3-disulfons,

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2.SO_2\\CH_2.SO_2\end{matrix}>CH_2$$

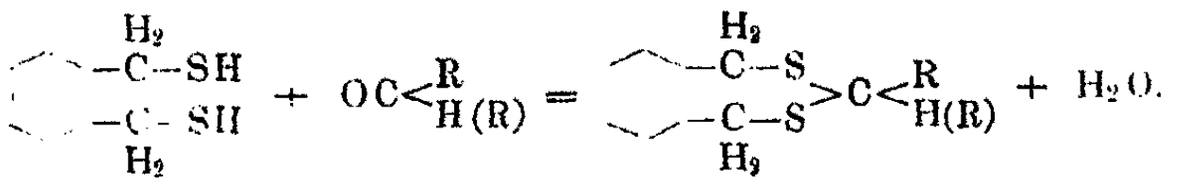
angesehen werden müssen.

Im Hinblick auf diese Resultate der genannten Autoren schien es uns von Interesse zu sein, festzustellen, ob auch solche zweiwerthigen Mercaptane, welche im Molekül die beiden Sulfhydrylgruppen in grösserer Fernstellung als das Trimethylenmercaptan enthalten, noch die Fähigkeit besitzen, mit Aldehyden und Ketonen zu cyclischen Verbindungen zusammenzutreten. Da das Tetramethylenbromid und somit auch das Tetramethylensulfhydrat nur sehr schwer erhältliche, kostbare Substanzen sind, so haben wir unsere Versuche mit dem *o*-Xylylensulfhydrat angestellt, dessen Sulfhydryle sich wie bei jenem Mercaptan in der $\alpha\delta$-Stellung zu einander befinden. Dieses *o*-Xylylenmercaptan musste für den Fall, dass die betreffenden Reactionen in dem angedeuteten Sinne verlaufen, Verbindungen mit einem siebengliedrigen, schwefelhaltigen Ringsysteme entstehen lassen, von welchem 2 Kohlenstoffatome in Orthostellung einem Benzolkerne angehören:



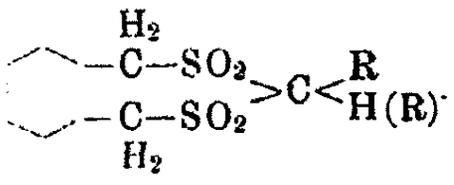
[1]) Diese Berichte 32, 1368 [1899] und ebenda 32, 1375 [1899].

Verschiedene, in dieser Richtung von uns ausgeführte Versuche haben in der That ergeben, dass sich das *o*-Xylylensulfhydrat ausserordentlich leicht mit Aldehyden und mit Ketonen zu siebengliedrigen cyclischen Verbindungen condensiren lässt. Diese Reactionen finden in der folgenden Gleichung ihren Ausdruck



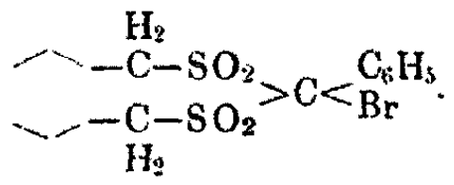
und werden leicht herbeigeführt, wenn man in das Gemisch der äquivalenten Mengen von *o*-Xylylenmercaptan und dem betreffenden Aldehyd oder Keton kurze Zeit trocknen Chlorwasserstoff einleitet. Die Ausbeute an dem betreffenden *o*-Xylylenmercaptal bezw. Mercaptol ist fast immer eine recht befriedigende.

Durch Oxydation dieser schwefelhaltigen Verbindungen mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure erhält man leicht die entsprechenden, siebengliedrigen, cyclischen Disulfone von der allgemeinen Formel



In Uebereinstimmung mit der Stuffer'schen Regel über die Verseifbarkeit der Sulfone sind die von uns dargestellten Disulfone gegen kochende Kalilauge beständig.

Das aus dem *o*-Xylylenmercaptal des Benzaldehyds durch Oxydation entstehende Disulfon hat ein bewegliches Wasserstoffatom, das beim Kochen mit gesättigtem Bromwasser leicht durch Brom ersetzt wird; man erhält hierbei in theoretischer Ausbeute das Monobromid von der Zusammensetzung



Experimenteller Theil.

o-Xylylensulfhydrat, $C_6H_4<^{CH_2.SH}_{CH_2.SH}$ (1.2).

Dieses Mercaptan hat vor Kurzem A. Kötz [1]) beschrieben, ohne genauere Angaben über seine Darstellung aus *o*-Xylylenbromid und Kaliumsulfhydrat gemacht zu haben. Wir lassen deshalb das Verfahren,

[1]) Diese Berichte 33, 729 [1900].

nach dem wie das *o*-Xylylenmercaptan mit ganz befriedigender Ausbeute (50 pCt. der Theorie) erhalten haben, kurz folgen. Eine alkoholische Kalilauge, die in 100 ccm 12—15 g Aetzkali enthält und deren Gehalt man vorher durch Titration ermittelt hat, wird unter guter Eiskühlung mit Schwefelwasserstoff vollständig gesättigt; die so erhaltene Kaliumsulfhydrat-Lösung bringt man in einen Kolben, der mit einem Rückflusskühler in Verbindung steht, und lässt nun unter Umschütteln in kleinen Portionen eine heiss gesättigte, weingeistige Lösung von *o*-Xylylenbromid zufliessen; Kaliumsulfhydrat und *o*-Xylylenbromid werden natürlich in berechneter Menge, also 2 Mol. KSH auf 1 Mol. $C_6H_4(CH_2Br)_2$, mit einander in Reaction gebracht. Hierbei tritt sofort Reaction ein, indem unter schwacher Erwärmung reichlich Bromkalium ausgeschieden wird. Um dieselbe zu Ende zu führen, erhitzt man den Kolben noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, giesst hierauf den Inhalt desselben in die 3—4-fache Menge Wasser, schüttelt wiederholt mit Aether aus und destillirt aus diesem Aetherauszuge den Aether und den aufgenommenen Alkohol möglichst vollständig ab; der Rückstand im Destillationsgefäss trennt sich meist sofort in zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die untere, schwerere Schicht das *o*-Xylylenmercaptan enthält. Wird dieselbe von der wässrigen Schicht getrennt, so erstarrt sie bei längerem Stehen in einer Kältemischung fast vollständig zu einer farblosen, zum Theil aus schön ausgebildeten, durchsichtigen Prismen bestehenden Krystallmasse; diese schmolz nach dem Trocknen auf einem Thonteller bei 44—46° und bestand aus nahezu reinem *o*-Xylylensulfhydrat. Für die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden diese Krystalle direct verwendet. Eine Reinigung derselben durch Umkrystallisiren oder durch fractionirte Destillation im Vacuum nach Kötz, die ja stets mit grösseren Verlusten an der immerhin kostbaren Substanz verbunden wäre, ist für unsere Versuche nicht nöthig gewesen.

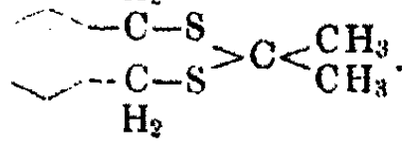
Dem *o*-Xylylensulfhydrat kommen die von A. Kötz (l. c.) angegebenen Eigenschaften zu; nur können wir dessen Angabe, dass es völlig geruchlos sei, nicht bestätigen. Das von uns dargestellte *o*-Xylylenmercaptan besitzt einen aromatischen, keineswegs unangenehmen Geruch. Ferner können wir noch hinzufügen, dass es sich, wenn auch schwer, mit Wasserdämpfen verflüchtigen lässt. Von den Salzen des *o*-Xylylenmercaptans haben wir das Bleimercaptid dargestellt, das am besten in der Weise rein erhalten wird, dass man die absolut alkoholische Lösung des Mercaptans mit einer klaren Lösung von Bleiacetat in Weingeist vollständig ausfällt und den Niederschlag erst mit essigsäurehaltigem Alkohol, dann mit Aether auswäscht. Das über Schwefelsäure ausgetrocknete Bleimercaptid entspricht der Zusammensetzung $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.S\\CH_2.S\end{matrix}>Pb$ und bildet ein citronengelbes,

amorphes Pulver, das in Wasser, Alkohol und Aether ganz unlöslich ist.

0.144 g Sbst.: 0.1151 g SO_4Pb.

$C_8H_8S_2Pb$. Ber. Pb 55.19. Gef. Pb 54.60.

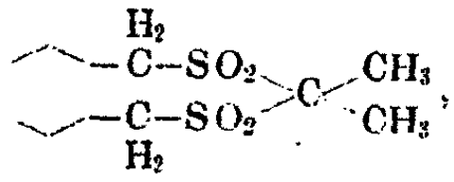
cyclo-*o*-Xylylen-1.3-dithio-2-dimethylmethylen
(*o*-Xylylenmercaptol des Acetons.)



Zur Darstellung dieser Verbindung löst man das zerriebene *o*-Xylylenmercaptan (1 Mol.) in etwas mehr als der berechneten Menge schwach erwärmtem Aceton (1 Mol.) auf und leitet durch die Lösung kurze Zeit gasförmigen Chlorwasserstoff; die ursprünglich klare Lösung trübt sich hierbei unter gleichzeitiger Erwärmung milchig und wird dicklich. Man schüttelt hierauf das Condensationsproduct mit viel Wasser gut durch, wobei es fest wird, und krystallisirt es aus mässig verdünntem Alkohol um. Hierbei erhält man das *o*-Xylylenmercaptol des Acetons als eine weiche, aus glänzenden Blättchen bestehende Krystallmasse, die in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht, in Petroläther schwerer löslich ist.

Beim Erhitzen mit Zink und verdünnter Salzsäure spaltet es kein Mercaptan, wohl aber eine Spur Schwefelwasserstoff ab. Um das zugehörige

cyclo-*o*-Xylylen-1.3-disulfon-2-dimethylmethylen,



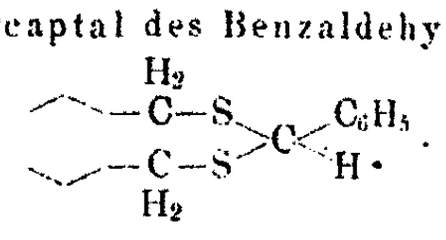
zu erhalten, löst man das *o*-Xylylenmercaptol des Acetons in Benzol und schüttelt diese Lösung mit 5-procentiger Kaliumpermanganatlösung unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (10 pCt. H_2SO_4), kräftig durch. Die Oxydation ist beendigt, wenn die Kaliumpermanganatlösung auch bei längerem Stehen nicht mehr entfärbt wird. Dann wird soviel schweflige Säure zugesetzt, dass sich der Braunstein vollständig löst; das hierbei ungelöst bleibende Disulfon wird abfiltrirt und nach einander mit Wasser, Alkohol und schliesslich mit Aether ausgewaschen, um noch anhaftendes Benzol zu entfernen. Hierbei erhält man das Disulfon als ein weisses krystallinisches Pulver, das in Wasser und in den bekannten organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist. Von concentrirter Salpetersäure und von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Färbung gelöst.

Der Schmelzpunkt dieses Disulfons liegt über 300°.

0.1151 g Sbst.: 0.2056 g CO_2, 0.057 g H_2O.

$C_{11}H_{11}S_2O_4$. Ber. C 48.18, H 5.11.
Gef. » 48.65, » 5.98.

cyclo-*o*-Xylylen-1.3-dithio-2-phenylmethylen (*o*-Xylylenmercaptal des Benzaldehyds).



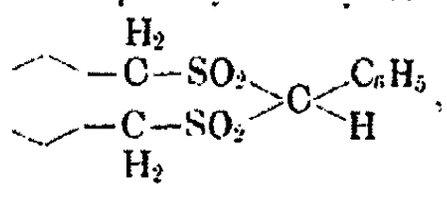
Benzaldehyd condensirt sich äusserst leicht mit dem *o*-Xylylensulfhydrat, wenn man in die Lösung der beiden Stoffe wenig trocknen Chlorwasserstoff einleitet. Die Mischung erwärmt sich hierbei stark und wird alsbald fest und krystallinisch; nach dem gründlichen Auswaschen mit Wasser wird die Masse aus Alkohol umkrystallisirt, wobei das *o*-Xylylenmercaptal in feinen, weissen Nädelchen erhalten wird. — Ausbeute fast quantitativ.

0.1564 g Sbst.: 0.2862 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{14}S_2$. Ber. S 24.81. Gef. S 25.22.

Das *o*-Xylylenmercaptal des Benzaldehyds ist in Wasser unlöslich und wird auch von kaltem Alkohol sehr wenig gelöst; in heissem Alkohol, besonders aber in Aceton, Benzol, Chloroform und in Aether, ist es ziemlich leicht löslich; es schmilzt bei 170°. Beim Erwärmen mit Zink und verdünnter Salzsäure wird aus demselben kein Mercaptan abgespalten.

cyclo-*o*-Xylylen-2-phenylmethylen-1.3-disulfon,



wird in recht befriedigender Ausbeute erhalten, wenn man die Lösung der oben beschriebenen Verbindung in Benzol mit 5-procentiger Kaliumpermanganatlösung unter Zufügen von verdünnter Schwefelsäure bis zur bleibenden Rothfärbung kräftig durchschüttelt. Man löst dann den hierbei ausgeschiedenen Braunstein in schwefliger Säure auf, entfernt das Benzol durch Verdunstenlassen auf dem Wasserbade und krystallisirt das ungelöst bleibende Disulfon aus einer Mischung von Aceton und Wasser um. Hierbei wird das Disulfon in glänzenden, weissen Prismen und feinen Nädelchen erhalten.

0.1032 g Sbst.: 0.1494 g SO_4Ba.

$C_{15}H_{14}O_4S_2$. Ber. S 19.87. Gef. S 19.95.

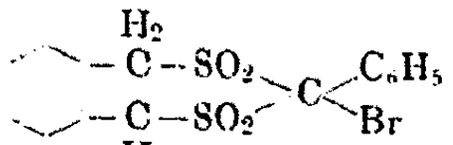
Dieses Disulfon schmilzt weit über 300° unter Zersetzung und ist in Alkohol schwer löslich, in Aether, Benzol, Chloroform und in Petroläther so gut wie unlöslich; am leichtesten wird es von sie-

deudem Aceton gelöst. Gegen concentrirte Schwefelsäure ist das Disulfon äusserst beständig; erwärmt man es mit dieser Säure, so geht es ohne Färbung in Lösung und fällt beim Verdünnen mit viel Wasser wieder unverändert aus.

Ebenso beständig ist es gegen kochende Alkalien, in vollkommener Uebereinstimmung mit der Stuffer'schen Regel über die Verseifbarkeit der Sulfone. Bei einem derartigen Versuche wurden 0.1735 g des Disulfons mit 50 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge 9 Stdn. lang unter Rückfluss erhitzt; hierbei wurde das Ausgangsmaterial vollständig wieder gewonnen, und beim Zurücktitriren des Alkalis waren 50.2 ccm $^1/_{10}$-Normalsäure erforderlich. Dieser Versuch zeigt somit, dass der siebengliedrige Ring des Disulfons gegen fixes Alkali recht beständig ist und durch denselben nicht aufgesprengt wird. — Dieses Disulfon enthält ein durch Brom ersetzbares Wasserstoffatom, nämlich das der Phenylmethylendisulfongruppe, $\begin{matrix}\cdot SO_2\\ \cdot SO_2\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}C_6H_5\\ H\end{matrix}$.

Bei einem ersten Versuch wurde das fein zerriebene Disulfon mit viel Bromwasser unter häufigem Umschütteln einige Tage dem Sonnenlichte ausgesetzt; Bromirung trat hierbei nicht ein; das Ausgangsmaterial wurde unverändert wiedergewonnen. Nun wurde das Disulfon mit viel gesättigtem Bromwasser unter Rückfluss und Umschütteln 1 Std. lang gekocht. Jetzt wurde mit theoretischer Ausbeute ein Monobromderivat erhalten, nämlich das

cyclo-Xylylen-2-brom-phenyl-methylen-1.3-disulfon,



Dasselbe krystallisirt aus Aceton in glänzenden Blättchen, die bei 268° unter Zersetzung schmelzen; schon mehrere Grade unterhalb des Schmelzpunktes färben sich die Krystalle braun.

0.1168 g Sbst.: 0.052 g AgBr, 0.14 g SO_4Ba.

$C_{15}H_{13}O_4BrS_2$. Ber. Br 19.95, S 15.96.
Gef. » 18.94, » 16.51.

Dieses bromirte Disulfon ist in Wasser und in Aether unlöslich, wird aber von Alkohol, Chloroform und Benzol gelöst.

Wir haben das *o*-Xylylensulfhydrat auch mit anderen Aldehyden und Ketonen, sowie mit Diketonen in Reaction gebracht und beabsichtigen, in gleicher Weise das *m*- und *p*-Derivat in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen; wir wollen also diese drei zweiwerthigen Mercaptane nur auf ihre Condensationsfähigkeit mit Carbonyl-(CO)-führenden Verbindungen untersuchen.

Da Hr. A. Kötz in der wiederholt erwähnten Abhandlung ausdrücklich hervorhebt, dass er die bereits von ihm ausgeführte Reaction zwischen den Natriumsalzen der drei Xylylensulfhydrate und Methylenjodid auch auf das Aethylenbromid, Trimethylenbromid, Xylylenbromid und andere Halogenverbindungen auszudehnen beabsichtige, so ist demnach unser beiderseitiges Arbeitsgebiet in dieser Reihe scharf abgegrenzt.

274. C. Graebe: Ueber eine directe Bildungsweise aromatischer Amine aus den Kohlenwasserstoffen.

(Eingegangen am 1. Juni 1901.)

Bisher war keine Methode bekannt, die es ermöglicht, direct die Aminogruppe in Kohlenwasserstoffe einzuführen. Mit Hülfe von Hydroxylamin ist es mir nun gelungen, eine derartige Synthese aromatischer Basen zu bewerkstelligen. Erwärmt man feingepulvertes, salzsaures Hydroxylamin mit Benzol und Chloraluminium, so entsteht Anilin:

$$C_6H_6 + NH_2.OH = C_6H_5.NH_2 + H_2O.$$

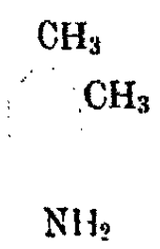
Die Ausbeute an Anilin war nur eine sehr geringe. An Stelle von Chloraluminium lässt sich auch Eisenchlorid benutzen; bei Anwendung von Chlorzink trat dagegen keine Anilinbildung ein.

Aus Toluol wurde ein Toluidin erhalten, welches in einer Kältemischung sofort erstarrte, sich aber bei gewöhnlicher Lufttemperatur wieder verflüssigte. Es wurden 10 g salzsaures Hydroxylamin, 12 g Chloraluminium und 50 g Toluol während 5 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurden Wasser und etwas Salzsäure zugefügt und das unveränderte Toluol noch einige Male mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Die vereinigten salzsauren Lösungen wurden mit Alkali übersättigt und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdampfen des Aethers blieb 1—1.1 g einer Base zurück, welche aus 90 pCt. *p*-Toluidin und 10 pCt. *o*-Toluidin bestand. Diese Bestimmung wurde mittels einer ätherischen Lösung von Oxalsäure ausgeführt. Das unlösliche Oxalat lieferte reines Paratoluidin. Aus dem im Aether löslichen Oxalat wurde die Base in Freiheit gesetzt und acetylirt und so *o*-Acettoluidin vom Schmp. 108—110° erhalten. Bei kürzerem Erwärmen obigen Gemenges war die Ausbeute wesentlich geringer.

Genauer studirt wurde die Ueberführung von *o*-Xylol in Xylidin. Es zeigte sich hierbei, dass auf die Ausbeute, ausser der Zeitdauer, auch die Reactionstemperatur von wesentlichem Einfluss ist.

Bei fünfstündigem Erwärmen von 10 g Hydroxylaminchlorhydrat, 11—12 g Chloraluminium und 50 g *o*-Xylol während 5 Stdn. im Wasserbade, betrug die Xylidinmenge 3 g, und bei längerem Erwärmen bis zu 12 Stdn. 3.5 g. Nach sechsstündiger Reactionsdauer tritt schon keine wesentliche Vermehrung der Ausbeute mehr ein; auch hört dann die Entwickelung von Chlorwasserstoff auf. Bei ein- bis drei-stündigem Erwärmen war die Menge der gebildeten Basen geringer. Das bei diesen Versuchen erhaltene Xylidin erstarrt in einer Kältemischung, wird aber bei gewöhnlicher Lufttemperatur wieder flüssig. Durch Krystallisation aus Ligroïn wurden gut ausgebildete Prismen erhalten, welche bei 48—49° schmelzen und ein Acetylderivat vom Schmp. 99° liefern.

Das so isolirte Xylidin entspricht also dem 4-Amino-1.2-xylol.



Um auf eine Beimengung von 3-Amino-*o*-xylol zu prüfen, wurde versucht Letzteres, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist durch theilweises Aufthauen der abgekühlten Base und nachheriges Acetyliren in Form des Acetylderivats zu isoliren. Es war aber nicht möglich, das 3-Acetylaminoxylol aus dem Gemisch abzuscheiden. Immerhin spricht der Umstand, dass das synthetische Xylidin in einer Kältemischung erstarrt, aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder flüssig wird, dafür, dass dem Hauptproduct, dem 4-Amino-*o*-xylol, etwas der isomeren Verbindung beigemischt ist. Das nicht in Reaction getretene *o*-Xylol wurde bei obigen Versuchen fast quantitativ wieder gewonnen. Es enthielt nicht ganz 1 g einer in Säuren unlöslichen, stickstofffreien, starkgefärbten, harzigen Substanz beigemengt, von der es sich leicht durch Destillation trennen liess. Von 50 g *o*-Xylol wurden 44—45 g zurückgewonnen.

Nach den bisherigen Versuchen wurde die beste Ausbeute an Xylidin bei Wasserbadtemperatur erhalten.

Als versucht wurde, die Reaction bei 135—140° im Oelbad durchzuführen, erfolgte eine so heftige Einwirkung, dass ein Theil des Kolbeninhaltes herausgeschleudert wurde. Beim Erwärmen im Kochsalzbad auf 107—108° war die Salzsäureentwickelung anfangs viel stärker als bei 98—100°, aber die Ausbeute betrug nur 1.3 - 1.5 g statt 3 - 3.5 g. Bei einer Darstellung, bei welcher im Schwefelkohlenstoff gelöstes *o*-Xylol mit Chloraluminium und salzsaurem Hydroxylamin am aufsteigenden Kühler erhitzt wurde, hatten sich statt obiger Mengen nur 0.1 g gebildet. Die dem Siedepunkt des Schwefelkohlen-

stoffs entsprechende Temperatur ist also in diesem Fall für die Aminbildung zu niedrig.

m-Xylol lieferte eine geringere Ausbeute an Xylidin als *o*-Xylol. Bei Anwendung von 10 g salzsaurem Hydroxylamin und fünfstündigem Erwärmen im Wasserbade war die Menge der gebildeten Base nur 1.1 g. Dieselbe besteht aus 4-Amino-1-3-xylol und nach einem Acetylirungsversuch wohl ausschliesslich aus demselben. Es wurde sofort das bei 120° schmelzende Acetylderivat erhalten, dessen Schmelzpunkt auch beim Umkrystallisiren sich nicht änderte.

Das *p*-Xylol ergab eine sehr viel kleinere Ausbeute, was ja zu erwarten war, da die Aminogruppe zu keinem der Methyle in Parastellung treten kann. 10 g salzsaures Hydroxylamin, 12 g Chloraluminium und 50 g *p*-Xylol lieferten nur 0.5 g 2-Amino-1.4-xylol. Durch Acetyliren entstand das entsprechende Acetylderivat vom Schmp. 180°.

Aus Mesitylen wurden bei sechsstündiger Reactionszeit und bei Anwendung von 10 g Hydroxylaminchlorhydrat 1 g Mesidin, welches bei 150° destillirte und beim Acetyliren Krystalle vom Schmp. 218° lieferte, erhalten.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass die Gegenwart von Methylgruppen im Benzol den Eintritt von Amid befördert. Freilich kann die geringere Ausbeute, welche Benzol liefert, auch zum Theil daher rühren, dass die Temperatur nicht bis 100° steigen kann. Dass das *p*-Xylol so wenig Xylidin liefert rührt offenbar daher, dass keine zu einem der Methyle freie Parastellung vorhanden ist. Aus einem Vergleiche der Ausbeuten aus *o*-Xylol einerseits und *m*-Xylol und Mesitylen andererseits zeigt sich, dass die Amidogruppe weniger leicht ein Wasserstoffatom ersetzt, welches einer Methylgruppe als einem Wasserstoffatom benachbart ist, dass aber sonst eine zweite Methylgruppe die Wirkung der ersten verstärkt.

Eine Zusammenstellung der Ausbeuten der unter denselben Versuchsbedingungen angeführten Darstellungen wird am besten den Einfluss der Methylgruppen sowie deren Stellung veranschaulichen. Bei 5—6-stündigem Erwärmen im Wasserbade wurde bei Anwendung von 10 g salzsaurem Hydroxylamin 12 g Chloraluminium und 50 g Kohlenwasserstoff erhalten:

aus Toluol	1—1.1 g	Aminoderivate
» *o*-Xylol	3—3.5 »	»
» *m*-Xylol . . .	1.1—1.2 »	»
» *p*-Xylol	0.5 »	»
» Mesitylen . . .	1.2 »	»

Als in Schwefelkohlenstoff gelöstes Naphtalin mit Chloraluminium und salzsaurem Hydroxylamin erwärmt wurde, traten nur durch den Geruch wahrnehmbare Spuren von Naphtylamin auf. Die

Einwirkungstemperatur war, entsprechend den beim *o*-Xylol gemachten Beobachtungen, zu niedrig. Es wurden deshalb 10 g salzsaures Hydroxylamin, 12 g Chloraluminium und 20 g Naphtalin während 5 Stdn. im Wasserbade erwärmt. Es liessen sich 0.3 g Naphtylamin isoliren. Wie aus dem Schmelzpunkt und den Eigenschaften hervorgeht, hatte sich ein Gemenge von α- und β-Naphtylamin gebildet. Das Vorhandensein des Letzteren wurde mit Hülfe der von Lachowitz und Bandrowski beschriebenen rothen Verbindung mit Kupfersulfat nachgewiesen. Dieser Versuch soll in grösserem Maassstabe wiederholt werden, damit die Mengenverhältnisse bei der Base festgestellt werden.

In der Hoffnung, diese neue Synthese weiter zu verallgemeinern, habe ich noch Versuche angestellt, Benzol und Chloraluminium auf Phenylhydroxylamin und auf *p*-Tolylhydroxylamin einwirken zu lassen, um so vielleicht Diphenylamin oder Tolylphenylamin zu erhalten. Es schien sich bei den Versuchen mit Phenylhydroxylamin etwas Diphenylamin gebildet zu haben, aber jedenfalls sehr wenig, sodass ein sicherer Nachweis bisher nicht möglich war. Das Phenylhydroxylamin hatte sich zum grossen Theil in Azobenzol und das Tolylhydroxylamin in Azotoluol verwandelt. Tolylphenylamin liess sich aus dem Reactionsproduct nicht isoliren.

Ferner habe ich Benzophenonoxim mit Benzol und Chloraluminium erwärmt, um zu untersuchen, ob sich hierbei das Phenylimid des Benzophenons, $(C_6H_5)_2C{:}N.C_6H_5$, bilde. Es ergab sich aber, dass unter diesen Umständen das Oxim des Benzophenons entsprechend der Beckmann'schen Umlagerung in Benzanilid verwandelt wird, welches den Schmp. 160° zeigte, bei der Analyse der Formel $C_{13}H_{11}ON$ genau entsprechende Zahlen gab und beim Kochen mit Natronlauge Anilin und benzoësaures Natrium lieferte. Aus dem Reactionsproduct konnte kein Benzophenphenylimid isolirt werden.

Bei den obigen synthetischen Versuchen bin ich auf's Beste von meinem Privatassistenten Hrn. Dr. O. Eckstein unterstützt worden.

Ob diese neue Bildungsweise aromatischer Amine neben dem theoretischen Interesse auch ein praktisches erlangen wird, scheint nach den bisherigen geringen Ausbeuten nicht sehr wahrscheinlich. Doch soll dieselbe auch in dieser Richtung noch weiter studirt werden.

Eine erste Mittheilung über die Synthese von Anilin, Toluidin und Naphtylamin hatte ich am 14. März in der hiesigen chemischen Gesellschaft gemacht, ein Bericht darüber ist in die Chemiker-Zeitung (1901, 268) gelangt. Hierdurch veranlasst, hat Hr. Dr. F. Jaubert in einer in den Comptes rendus (1901, 841) erschienenen Notiz mitgetheilt, dass er gleichfalls aus Benzol, Hydroxylamin und Chloraluminium Anilin und aus Toluol das *p*-Toluidin erhalten habe.

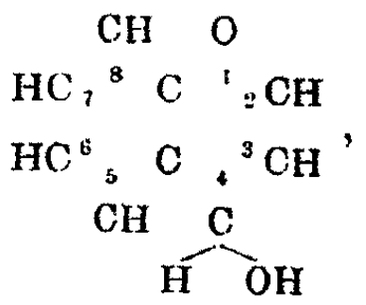
Genf, Universitätslaboratorium.

275. Carl Bülow und Hermann Wagner: Ueber Derivate des 1.4-Benzopyranols, der Muttersubstanz einer neuen Klasse von Farbstoffen. II.

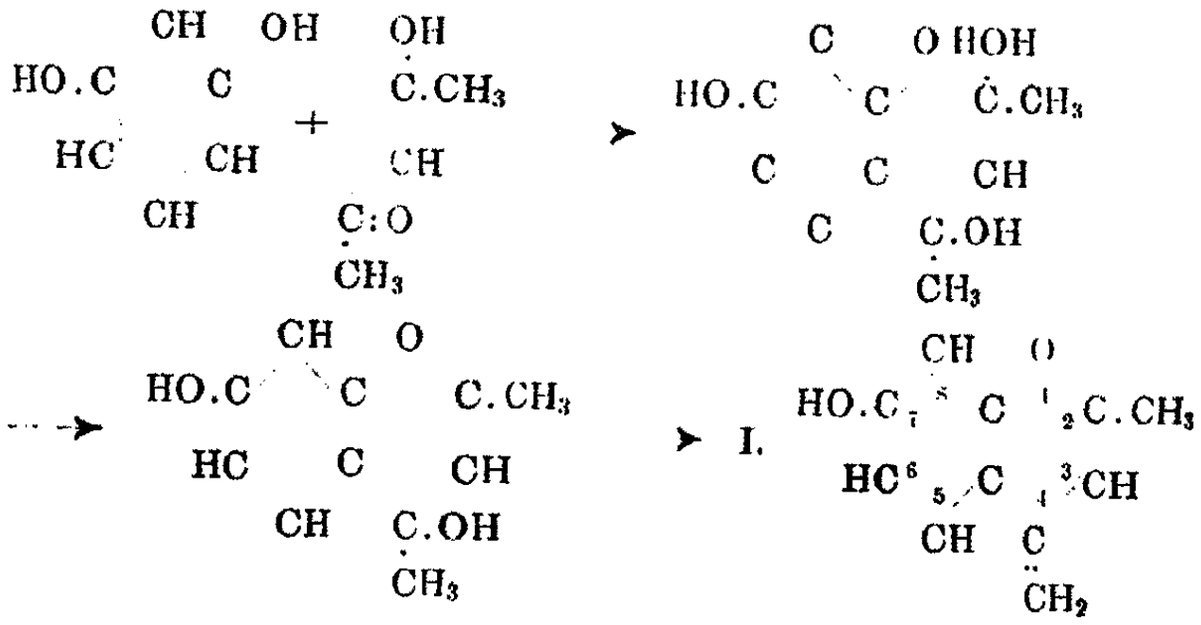
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. Juni 1901.)

Vor Kurzem haben wir in diesen Berichten[1]) eine Synthese zur Darstellung von Derivaten des hypothetischen »1.4-Benzopyranols« von der Formel:



veröffentlicht, die darin besteht, dass man unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel mehrwerthige Phenole, wie Resorcin, Phloroglucin, Pyrogallol u. s. w., mit 1.3-Diketonen condensirt. Als ersten und einfachsten Repräsentanten letzterer Körperklasse wählten wir das **symmetrisch** gebaute **Acetylaceton**, welches sich, wie wir rückwärts aus seinen Spaltungsproducten erweisen konnten, mit Resorcin im Sinne des Schemas



zum »Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]« (I) vereinigt. In ähnlicher Weise konnten wir mit Hülfe von Phloroglucin zum Anhydro-2.4-dimethyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol] und mit Pyrogallol zum Anhydro-2.4-dimethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol] gelangen. Die

[1]) Bülow und Wagner, diese Berichte 34, 1189 [1901].

Benzopyranolbildung erfolgt am glattesten, wenn man äquivalente Mengen der Componenten in Eisessig löst und in die abgekühlte Lösung gut getrocknetes Salzsäuregas einleitet.

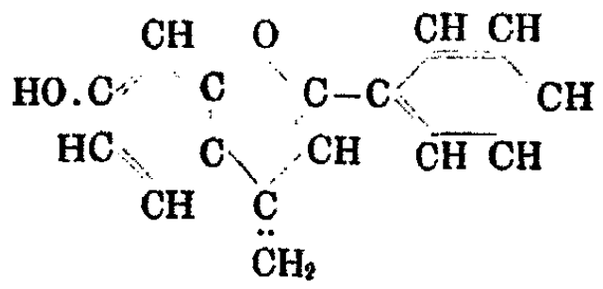
Weit weniger einfach gestaltet sich die Sachlage, wenn man, unter Beibehaltung der geeigneten mehrwerthigen Phenole, Letztere nicht mit einem symmetrisch zusammengesetzten, sondern mit einem unsymmetrischen 1.3-Diketon, wie z. B. dem Benzoylaceton,

$$CH_3.CO.CH_2.CO.C_6H_5,$$

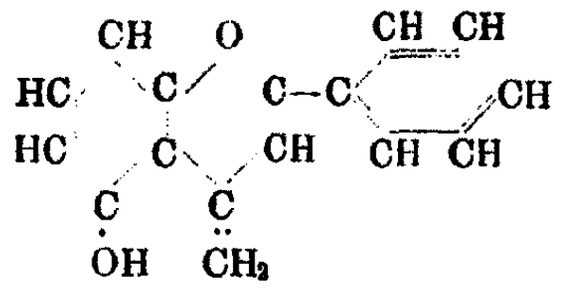
zum Benzopyranol vereinigt.

Unter Anwendung von Resorcin könnten dabei die durch die Formelbilder II—V gekennzeichneten Verbindungen

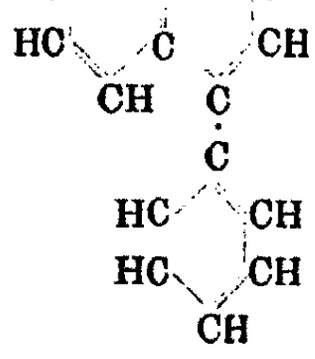
II.



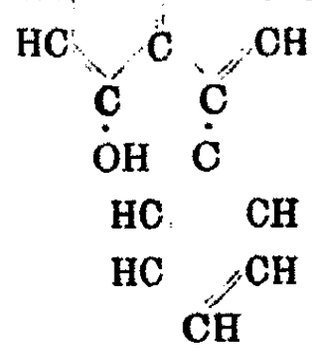
III.



IV.

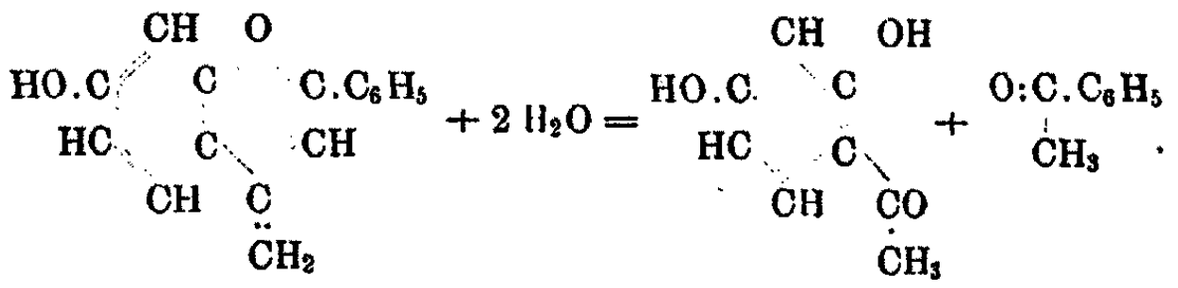


oder V.

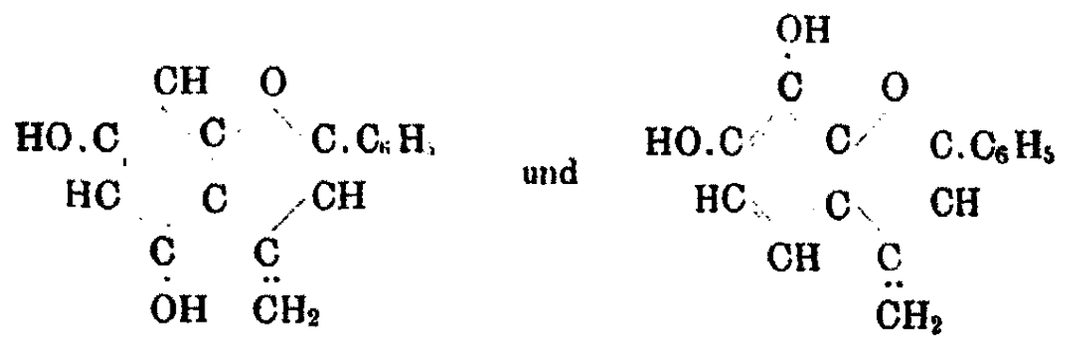


entstehen, von denen, bei der Aufspaltung mit Aetzalkali, II und III neben **Acetophenon: 2.4- bezw. 2.6-Dioxyacetophenon**, IV und V aber neben **Aceton: 2.4- bezw. 2.6-Dioxybenzophenon** liefern müssten. Da nun indessen bei dieser Reaction nicht die Spur von Aceton, wohl aber, in fast quantitativer Ausbeute, **Acetophenon** neben dem wohlcharakterisirten und seiner Constitutionsformel nach sicher erforschten **Resacetophenon** aufgefunden wurde, so kommt

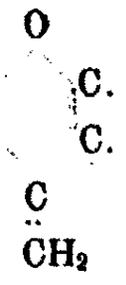
dem Condensationsproduct die Formel II zu. Die Aufspaltung erfolgt gemäss der Gleichung:



Da weiterhin bei der Zerlegung der Phlorogluciu- und Pyrogallol-Benzoylaceton-Condensationsproducte neben Methylphenylketon: Phloracetophenon und Gallacetophenon aufgefunden wurden, so sind damit ebenfalls die Zusammensetzungen jener Substanzen durch die Ausdrücke:

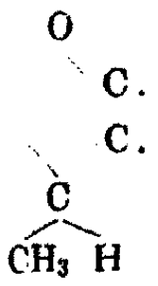


sichergestellt und präcise wiedergegeben. Daraus ergiebt sich, dass bei der Vereinigung des unsymmetrisch gebauten Benzoylacetons mit geeigneten Phenolen zu Benzopyranolderivaten der Phenylrest regelmässig in Orthostellung zum Ringsauerstoff, die Methylengruppe aber zu ihm in Parastellung tritt. Und da diese Verbindungen wirklichen Farbstoffcharakter tragen, so ist, wie bei den Acetylacetonabkömmlingen, auch in dieser Serie von Verbindungen der Atomcomplex:



als chromophore Gruppe anzusehen, »welche sich von demjenigen des Flavons, der Grundsubstanz einer ganzen Reihe von gelben, dem Pflanzenreich entstammenden Farbstoffen, nur dadurch unterscheidet, dass an Stelle des Keto-Sauerstoffatoms hier der zweiwerthige Methylenrest steht.« Lässt man reducirend wirkende Mittel auf saure Lösungen unserer Farbstoffe einwirken, so entstehen Leukoverbindungen, die sich unter Umständen schon durch den Luftsauerstoff, sicherer aber durch oxydirende Agentien in das Ausgangsmaterial zu-

rückverwandeln. Die Wasserstoffaddition findet durch Aufhebung der doppelten Bindung der Vinylidengruppe statt, d. h. die Atomverkettung:



besitzt keine chromophoren Eigenschaften mehr.

In ihrem sonstigen Verhalten schliessen sich die neuen 2-phenylsubstituirten 1.4-Benzopyranolderivate eng an die bereits beschriebenen 2-methylsubstituirten an: sie bilden mit Halogenwasserstoffsäuren salzartige Additionsproducte, die einen Theil ihrer Säure beim Liegenlassen an der Luft abgeben, und deren wässrige Lösungen beim starken Verdünnen ausgesprochene Dissociationserscheinungen zeigen. Etwas beständiger sind die Pikrinsäureverbindungen. Sie sind bemerkenswerth dadurch, dass die Base stets in ihrer Anhydro- oder Vinyliden-Form mit dem Trinitrophenol verbunden ist, und dass sie, entsprechend ihrer Schwerlöslichkeit, auch aus stark salzsauren Lösungen der Hydrochlorate durch Zusatz reiner Pikrinsäuresolutionen krystallinisch gefällt werden können. Damit die Dissociation ihrer Lösungen zurückgedrängt wird, ist es nöthig, dem Lösungsmittel etwas freie Säure hinzuzufügen, eine Vorsichtsmaassregel, die man auch beim Auswaschen abgesaugter Krystallmengen in Bezug auf die Waschflüssigkeit nicht versäumen darf.

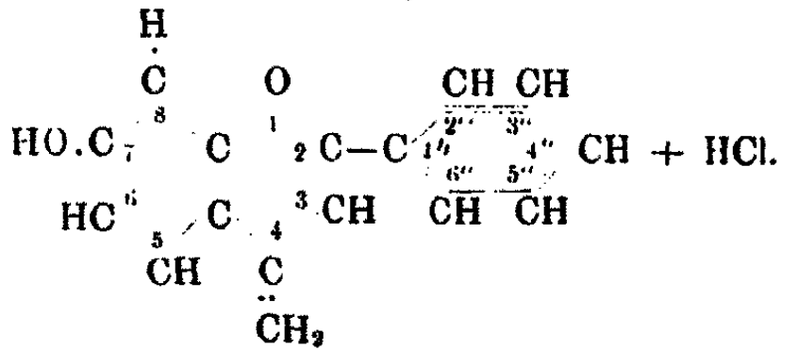
Was die Acetylabkömmlinge der Anhydro-2-phenyl-4-methyl-oxy-[1.4-benzopyranole] anbetrifft, so muss hervorgehoben werden, dass z. B. das Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-acetoxy-[1.4-benzopyranol] in zwei verschiedenen, physikalisch vollkommen verschiedenen Modificationen, einer weissen, amorphen, in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslichen Form und in einer braunrothen, grünlichmetallglänzenden, schön krystallinischen erhalten werden kann, welche, im Gegensatz zu jener, äusserst schwer löslich ist und nur verhältnissmässig gut von siedendem Anilin, Nitrobenzol und Pyridin aufgenommen wird.

Ganz ähnliche Dimorphie-Erscheinungen zeigt das Methylirungsproduct der Resorcin-Benzoylacetoncondensation. Durch Methylirung mittels Dimethylsulfates in alkalischer Lösung, entsteht ein amorpher Körper, der sich in seinen allgemeinen Eigenschaften eng an das ihm entsprechende Acetylderivat anschliesst; durch Einwirkung von Jodmethyl gewinnt man, unter geeigneten Bedingungen, aber grünglänzende Nadeln, welche sich wiederum durch ihre Schwerlöslichkeit aus-

zeichnen. Die erstgenannte Form konnte nicht in die zweite krystallinische übergeführt werden.

Experimenteller Theil.

Condensationsproduct aus Resorcin und Benzoylaceton:
Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat.



In 60 ccm Eisessig werden 11.0 g Resorcin und 16.2 g Benzoylaceton gelöst und in die durch kaltes Wasser ständig gut abgekühlte Lösung sorgfältig getrocknetes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Bereits nach wenigen Augenblicken beginnt die essigsaure Flüssigkeit sich gelbbraun zu färben, und nach Verlauf von etwa 15 Minuten fängt die Ausscheidung eines gelben krystallinischen Condensationsproductes an vor sich zu gehen, welches sich bei weiterem Einleiten von Salzsäuregas rasch vermehrt. Nach einer Stunde stellt man das Gefäss mit der Reactionsflüssigkeit in schmelzendes Eis, verdünnt sie, nachdem eine Zunahme des Niederschlages nicht mehr erfolgt, mit dem gleichen Volumen Wasser, wobei man das Ganze zu einem gleichmässigen Brei verrührt und saugt ihn vor der Pumpe scharf ab. Der citronengelbe Filterrückstand wird, noch feucht, aus 150–200 ccm 40-procentigem siedendem Alkohol, der mit Salzsäure schwach angesäuert worden war, umkrystallisirt. Die Krystallisation ist durch rasches Abkühlen zu bewirken, da sich, wenn man langsam erkalten lässt, das Anhydro-2-Phenyl-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat in einer derberen Modification abscheidet, die sich als ziemlich schwer löslich erwiesen hat. Sie wird abgenutscht und zur Entfernung anhaftender Spuren von Benzoylaceton mit Aether gewaschen. Dieses an sich schon sehr reine Product wurde für die Analyse nochmals ebenso behandelt und, nachdem es lufttrocken geworden war, gleich verbrannt, da es bei längerem Liegen Salzsäuregas abgiebt.

0.1312 g Sbst.: 0.3184 g CO_2, 0.0657 g H_2O. — 0.1450 g Sbst.: 0.3491 g CO_2, 0.0700 g H_2O. — 0.2548 g Sbst: 0.1256 g AgCl.

$C_{16}H_{12}O_2.HCl + H_2O$. Ber. C 66.1, H 5.2, Cl 12.2.
Gef. » 66.2, 65.7, » 5.6, 5.4, » 12.2.

Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat krystallisirt in schön ausgebildeten, gelben Nadeln, welche, wie die

Elementaranalyse ergiebt, 1 Mol. Wasser enthalten, während die oben erwähnte, schwerer lösliche Modification bräunlich gelbe Tafeln bildet, die man von den Nadeln dadurch trennen kann, dass man das beim langsamen Erkalten umkrystallisirte Gemisch beider, sammt der Mutterlauge, schnell erwärmt. Dabei gehen die Nadeln glatt in Lösung, während die Tafeln zunächst ungelöst bleiben und durch rasche Filtration isolirt werden.

Das Hydrochlorat wird von reiner concentrirter Schwefelsäure mit schwach gelblicher Farbe aufgenommen. Selbst ungemein geringe Mengen der Substanz ertheilen der Säure eine schöne, leuchtend blaugrüne Fluorescenz. Sie ist unlöslich in Aether und anderen indifferenten organischen Lösungsmitteln. Behandelt man die salzartige Verbindung mit reinem destillirtem Wasser, so findet theilweise Dissociation statt. In der Siedehitze ist sie leicht löslich in mit Salzsäure angesäuertem Alkohol, schwerer in stark verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Aus der salzsauren Lösung wird die Farbstoffbase durch Zusatz von Natriumacetat in rothen, amorphen Flocken ausgefällt; wird sie dagegen mit Aetzlauge vorsichtig versetzt, so fällt zunächst wohl ebenfalls die basische Verbindung aus, die sich aber, der freien Hydroxylgruppe wegen, schon in einem geringen Ueberschuss von Alkali wieder, und zwar mit rothbrauner Farbe, auflöst. Auch durch Ammoniakzusatz wird die Base abgeschieden, indessen löst sie sich in diesem Falle nach einigem Stehen nur dann wieder auf, wenn ein verhältnissmässig beträchtlicher Ueberschuss des Fällungsmittels vorhanden ist. Einen Schmelzpunkt besitzt das Hydrochlorat nicht; es wird beim Erhitzen bei ungefähr 140° roth, dann bis 280° schwarz.

Darstellung der Farbstoffbase des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrats.

Eine beliebige Menge des Chlorhydrates wird in möglichst wenig verdünntem und schwach angesäuertem Alkohol in der Siedehitze gelöst, Wasser hinzugefügt und nun filtrirt. Nach dem Erkalten fügt man zu dieser Lösung so lange Natriumacetat, als sich noch ein Niederschlag bildet, der aus rothen, amorphen Flocken besteht. Man lässt absitzen, decantirt, filtrirt und wäscht ihn solange mit kaltem, destillirtem Wasser aus, bis der Ablauf keine Chlorreaction mehr zeigt. Die scharf abgesaugte Base wird zunächst im Exsiccator, für die Analyse aber noch extra im bestens getrockneten, langsamen Wasserstoffstrom bei einer Temperatur von 100° von Feuchtigkeit befreit. Man erhält so die wirkliche Anhydrobase, eine Verbindung, deren Constitution aus dem beim Chlorhydrat gezeichneten Formelbild ersichtlich ist.

0.1192 g Sbst.: 0.3529 g CO_2, 0.0550 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_3$.	Ber.	C 75.6,	H 5.5.
$C_{16}H_{12}O_2$.	»	» 81.3,	» 5.1.
	Gef.	» 80.7,	» 5.2.

Die staubtrockne Farbstoffbase ist ein dunkelrothes, amorphes Pulver, welches sich sehr leicht mit braunrother Farbe in Aceton, Alkohol, Chloroform, Eisessig, Nitrobenzol und Pyridin, schwer in Benzol und Essigester löst, noch weniger von Aether aufgenommen wird und unlöslich in Ligroïn ist. Es wird deshalb die Farbstoffbase aus ihren Lösungen durch Zusatz der letztgenannten Flüssigkeiten — leider auch so in amorpher Form — ausgefällt. Beim Erhitzen im Capillarrohr nimmt sie bei etwa 120° eine dunkelbraune Färbung an, um bei weiterer Temperatursteigerung langsam zu verkohlen. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sie sich naturgemäss im Princip wie ihr Chlorhydrat.

Spaltung des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] durch 10-procentige Kalilauge.

Zur Aufspaltung des 1.4-Benzopyranolringes wurden 10.0 g des Chlorwasserstoffadditionsproductes in einem grösseren kurzhalsigen Rundkolben mit einer Lösung von 25 g Aetzkali in 100 ccm Wasser, nachdem einige Siedesteinchen zur Flüssigkeit hinzugethan worden waren, langsam zum Kochen erhitzt, wobei man Obacht geben muss, dass kein Ueberschäumen erfolgt. Die entweichenden Dämpfe werden im Liebig'schen Kühler condensirt. Mit dem Wasser zugleich fliessen dabei Oeltröpfchen in die Vorlage, die sich schon durch den Geruch als Acetophenon kennzeichnen. Die Destillation wird unterbrochen, wenn nur noch reines Wasser übergeht, was nach etwa einer halben Stunde der Fall ist. Destillirt man zu schnell, so muss der Kolbeninhalt zwischendurch mit Wasser verdünnt werden.

Dem Destillat wurde das Methyl-phenyl-keton durch zweimaliges Ausschütteln mit Aether entzogen. Die zunächst mit Chlorcalcium gut getrocknete, filtrirte, ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verjagen des Aethers das Acetophenon, welches zur unzweifelhaften Indentificirung in sein schön krystallirendes *p*-Nitrophenylhydrazon von der Formel:

$$(4)\,NO_2.C_6H_4.(1)NH.N:C<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}$$

übergeführt wurde.

Zu dem Zwecke ward eine bestimmte Menge des Ketons mit dem gleichen Gewicht Eissessig gemischt und ihm dann die von der

Theorie geforderte Quantität *p*-Nitrophenylhydrazin, gelöst in möglichst wenig Eisessig, hinzugegeben. Nach kurzem Stehenlassen erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, der, abgesaugt und mit Essigsäure gewaschen, zur Analyse aus 96-procentigem Alkohol umkrystallisirt wird. Sorgt man für langsame Abkühlung, so erhält man das Acetophenon-*p*-nitrophenylhydrazon in langen, wohlausgebildeten, dunkelorangerothen Nadeln vom Schmp. 183.5—184°. Es ist löslich in Aceton, Aether, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwerer löslich in heissem Benzol und wird nur wenig von siedendem Wasser aufgenommen. Ein aus käuflichem Acetophenon hergestelltes Controllpräparat stimmte mit dem aus unserem Spaltungsproduct vollkommen überein.

0.1358 g Sbst.: 20.2 ccm N (736 mm, 18°).

$C_{14}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 16.5 Gef. N 16.7.

Der im Rundkolben hinterbliebene Destillationsrückstand wurde mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt, bis fast zum Sieden erhitzt, filtrirt und dem Filtrat, nach dem Erkalten und Uebersättigen mit Kohlensäure, durch häufig wiederholtes Ausschütteln mit Aether Resacetophenon entzogen. Zu dessen Reinigung verfuhren wir wie Bülow und Wagner[1]) früher angegeben haben. Eine Analyse erschien in diesem Falle überflüssig, da es in seinem gesammten physikalischen und chemischen Verhalten mit dem Sieber-Nenckischen und unserem aus Anhydro-2.4-Dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat gewonnenen Product völlig übereinstimmte.

Die Spaltung hat demnach den in der Einleitung dieser Abhandlung gekennzeichneten Verlauf genommen.

Darstellung des Pikrinsäureadditionsproductes des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols].

0.5 g des Chlorhydrates der Farbstoffbase werden in 150 ccm einer Mischung von 50 ccm Eisessig mit je 50 ccm Alkohol in der Siedehitze gelöst, 10 ccm einer gleichfalls heissen Pikrinsäurelösung (1:15) hinzugefügt, filtrirt und auf dem Wasserbade erkalten lassen. Man erhält so prismatische Krystalle, während beim schnelleren Abkühlen sich die Verbindung in feinen, zu Büscheln vereinigten, gelben Nadeln abscheidet. Die krystallisirten Producte zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit in heissem Alkohol aus.

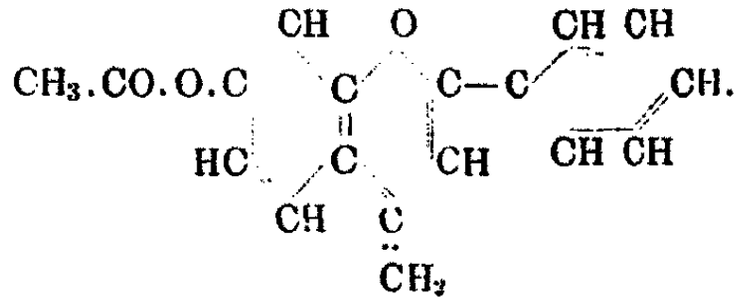
0.1220 g Sbst.: 0.2543 g CO_2, 0.0385 g H_2O.

$C_{29}H_{15}O_9N_3$. Ber. C 56.8, H 3.2,
Gef. » 56.9, » 3.5

[1]) Bülow und Wagner, diese Berichte 34, 1189 [1901].

Die mit der Pikrinsäure verbundene Base ist also eine Anhydrobase im voranstehend gedachten Sinne.

Das Acetylirungsproduct des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols]:



Die Acetylirung des 1.4-Benzopyranolderivates wurde entweder a) nach der Schotten-Baumann'schen Methode in der Kälte, oder aber b) mittels Natriumacetats und Essigsäureanhydrids in der Siedehitze ausgeführt. Beide Methoden liefern Reactionsendproducte, die sich physikalisch sehr verschieden verhalten, procentisch aber gleich zusammengesetzt sind.

a) Zur Gewinnung eines weissen, amorphen Acetylirungsproductes löst man das Chlorhydrat der Farbstoffbase bei einer 30° nicht überschreitenden Temperatur in überschüssiger Alkalilauge, wobei darauf zu achten ist, dass kein Geruch nach Acetophenon entstehe, denn das würde auf bereits erfolgte tiefergreifende Zersetzung der Molekel hindeuten. Nach Zusatz von wenigen Tropfen Essigsäureanhydrids wird tüchtig durchgeschüttelt und diese Operation, event. unter Nachgabe von Alkali und Abkühlen von aussen, so oft wiederholt, bis sich aus der viel heller gewordenen Flüssigkeit, die während der ganzen Operation stets alkalisch reagiren soll, das Acetylirungsproduct in fleischfarbenen, schlecht filtrirbaren Flocken abgeschieden hat. Damit die spaltende Wirkung der überschüssigen Aetzlauge möglichst schnell aufgehoben wird, wird zum Schluss ein geringer Ueberschuss von Essigsäureanhydrid zugefügt, wodurch allerdings gleichzeitig noch der Rest unveränderten Farbstoffes ausgefällt wird. Aus der sauren Flüssigkeit lässt sich das Rohproduct nun verhältnissmässig gut abfiltriren. Nach dem Trocknen löst man, um die Base von ihrem Acetylirungsproduct zu trennen, das Gemenge beider in Aceton, filtrirt und versetzt mit viel Alkohol, wodurch sich das Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-acetoxy-[1.4-benzopyranol] ausscheidet, während die Farbstoffbase vollständig in Lösung bleibt. Wiederholt man diese Operation einige Male, so resultirt, in einer Ausbeute von etwa 30 pCt., zum Schluss ein analysenreines Präparat, welches aber für die Verbrennung noch im Wasserstoffstrom bei 60° getrocknet werden muss. So behandelt, erhält man ein fast weisses, amorphes Pulver mit einem

Stich in das Röthliche. Es besitzt keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern sintert nur bei 155—160° zu einer braunen Harzmasse zusammen, ist leicht löslich in Aceton, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigester, Nitrobenzol und heissem Alkohol, viel weniger leicht aber in kaltem Alkohol und so gut wie unlöslich in Ligroïn. Kocht man es mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid, so erhält man das unter b) beschriebene krystallinische Umwandlungsproduct, dessen procentische Zusammensetzung der des amorphen Präparates gleich ist.

0.1210 g Sbst.: 0.3429 g CO_2, 0.0564 g H_2O.

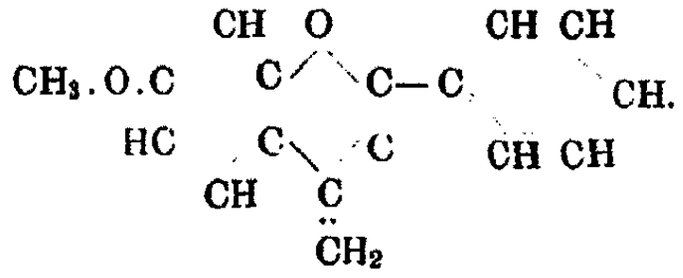
$C_{18}H_{14}O_3$. Ber. C 77.7, H 5.0.
Gef. » 77.3, » 5.2.

b) Ein schön krystallinisches Acetylirungsproduct des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] gewinnt man, wenn man 2 g des Hydrochlorats der Farbstoffbase mit einer Mischung von 2 g entwässertem Natriumacetat, 3 g Essigsäureanhydrid und 10 g Eisessig durch eine kleine Flamme langsam zum Sieden erhitzt. Schon bevor Letzteres erfolgt, beobachtet man, dass die zuerst rothbraune Farbe der Lösung in ein schmutziges Grün umschlägt, während sich gleichzeitig ein dunkelbraunes, metallglänzendes, krystallinisches Pulver auszuscheiden beginnt, dessen Menge schnell zunimmt. Das Kochen wird eine halbe Stunde lang fortgesetzt; dann filtrirt man den Krystallniederschlag ab, wäscht ihn zuerst, zur Entfernung der anorganischen Salze mit Wasser, dann mit Eisessig und endlich mit Aether und erhält so, in einer Ausbeute von etwa 80 pCt., ein Acetylirungsproduct, welches, im Gegensatz zu dem unter a) beschriebenen, sich durch seine Unlöslichkeit in den meisten gebräuchlichen Solventien, wie z. B. Aceton, Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigester, Holzgeist und Ligroïn, auszeichnet. Dagegen wird es mit tiefrothbrauner Farbe von siedendem Anilin, Nitrobenzol und Pyridin aufgenommen. Für die Analysen wurden 5 g Rohproduct in ungefähr 80 g Nitrobenzol heiss gelöst; beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in unregelmässig ausgebildeten Blättchen wieder aus, die im gebrochenen Lichte eine braune Farbe, im reflectirten aber einen schönen, dunkelgrünen, metallischen Schimmer besitzen. Dieses Product wird selbst beim Kochen mit Aetzlaugen nicht merklich angegriffen; von concentrirter Schwefelsäure wird es leicht gelöst, die Lösung zeigt starke gelbgrüne Fluorescenz. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen sintert es bei einer Temperatur von über 300° zu einer braunschwarzen Masse zusammen.

0.1434 g Sbst.: 0.4081 g CO_2, 0.0608 g H_2O.

$C_{18}H_{14}O_3$. Ber. C 77.7, H 5.0.
Gef. » 77.6, » 5.8.

Das Methylirungsproduct des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols],



Ebenso wie das Condensationsproduct von Benzoylaceton mit Resorcin zwei physikalisch verschiedene Acetylderivate liefert, so erhält man, wie erwähnt, auch zwei differente Methylirungsproducte, ein amorphes und ein krystallinisches.

a) Das amorphe Anhydro-2-phenyl-4 methyl-7-methoxy-[1.4-benzopyranol] wird mit Hülfe von Dimethylsulfat in alkalischer Lösung hergestellt. Man löst das Hydrochlorat der Farbstoffbase in angesäuertem Wasser, kühlt ab, versetzt mit überschüssiger Natronlauge und fügt unter kräftigem Schütteln des öfteren Dimethylsulfat hinzu, wobei darauf zu achten ist, dass die Temperatur 30° nicht übersteige, und dass die Lösung stets alkalisch reagire. Mit dem Zusatz von Dimethylsulfat hat man so lange fortzufahren, bis eine weitere Verminderung des Farbentons nicht mehr beobachtet werden kann. Eine vollständige Entfärbung der zuletzt hellrothen Reactionsflüssigkeit, d. h. eine totale Methylirung der gesammten angewandten Farbstoffmenge, konnte trotz überschüssig angewandten Methylirungsmittels nicht erreicht werden. Da der amorphe Niederschlag, falls er in irgend welchen erheblicheren Mengen vorhanden ist, sich aus der alkalischen Flüssigkeit nur schwer abfiltriren lässt, so wurde auch hier das Ganze essigsauer gemacht, wodurch allerdings eine nicht unbeträchtliche Menge des unveränderten Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-[1.4 benzopyranols] ausgeschieden wird. Das jetzt weit besser abfiltrirbare Rohproduct ist also durch beigemengte Farbstoffbase stark verunreinigt. Man trennt sie von ihrem Methylderivat auf ähnliche Weise wie bei der entsprechenden Acetylirung, indem man sich eine concentrirte Lösung des Gemisches in Aceton herstellt und aus ihr durch Zusatz von viel Alkohol den Methylester in weissen Flocken ausfällt. Er ist leicht löslich in Aceton, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigester und Nitrobenzol, schwerer in kaltem Alkohol und so gut wie unlöslich in Ligroïn. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit gelber Farbe aufgenommen; die Lösung fluorescirt weit weniger stark als die der unveränderten Base. Einen eigentlichen Schmelzpunkt besitzt das Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-methoxy-[1.4-benzopyranol] nicht, es sintert bei 120—125° zu einer braunen Harzmasse zusammen.

Für die Analyse wurde das Präparat im Wasserstoffstrom bei 60° getrocknet.

0.1293 g Sbst.: 0.3842 g CO_2, 0.0652 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O_2$. Ber. C 81.6, H 5.6.
Gef. » 81.1, » 5.6.

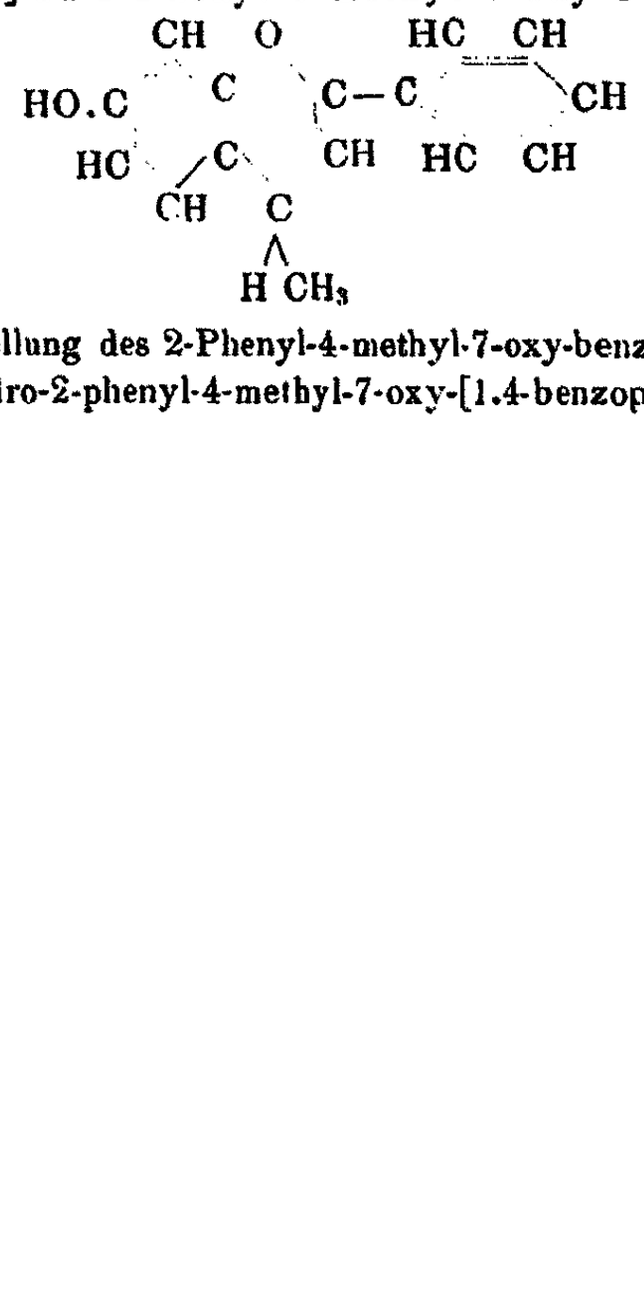
b) Das krystallinische Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-methoxy-[1.4-benzopyranol] konnten wir nur in einer Höchstausbeute von 15 pCt. nach folgendem Verfahren erhalten.

2 g des Hydrochlorates der Farbstoffbase (1 Mol.) wurden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und nach dem Vermischen mit 3.1 g einer zehnprocentigen methylalkoholischen Natriumlösung (1 Atom) und 1 g Jodmethyl (1 Mol.) im Einschlussrohr 6 Stdn. auf 100—110° erhitzt. Nach zwölfstündiger Ruhe hat sich das Methylirungsproduct in langen Nadeln aus der tiefbraunen Mutterlauge ausgeschieden. Man filtrirt sie ab und krystallisirt den Filterrückstand um, indem man ihn in heissem Pyridin löst und das Filtrat mit der gleichen Menge siedenden Methylalkohols versetzt. Beim langsamen Erkaltenlassen krystallisirt das Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-methoxy-[1.4-benzopyranol] in langen Nadeln aus, die von der Mutterlauge durch Waschen mit Alkohol und Aether befreit werden. Sie zeigen im durchfallenden Lichte braunrothe Farbe, im reflectirten aber einen besonders schönen, dunkelgrünen Metallschimmer und sind, im Gegensatz zum amorphen Product und in Uebereinstimmung mit dem krystallisirten Acetylderivat, schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Solventien wie Aceton, Aether, Chloroform und Eisessig, verhältnismässig gut löslich in siedendem Anilin, Nitrobenzol und Pyridin, aus denen sie beim Erkalten sich grösstentheils wieder in krystallinischer Form abscheiden. Von concentrirter Schwefelsäure werden die Krystalle leicht aufgenommen; die Lösung zeigt gelbgrüne Fluorescenz. Im Capillarrohr erhitzt, sintern sie bei 261—263° zu einer braunschwarzen Masse, ohne eigentlich zu schmelzen, zusammen.

0.1210 g Sbst.: 0.3618 g CO_2, 0.0574 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O_2$. Ber. C 81.6, H 5.6.
Gef. » 81.6, » 5.3.

Reduction des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] zu 2-Phenyl-4-methyl-7-oxy-benzopyran,



Zur Darstellung des 2-Phenyl-4-methyl-7-oxy-benzopyrans wurden 3 g des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhy-

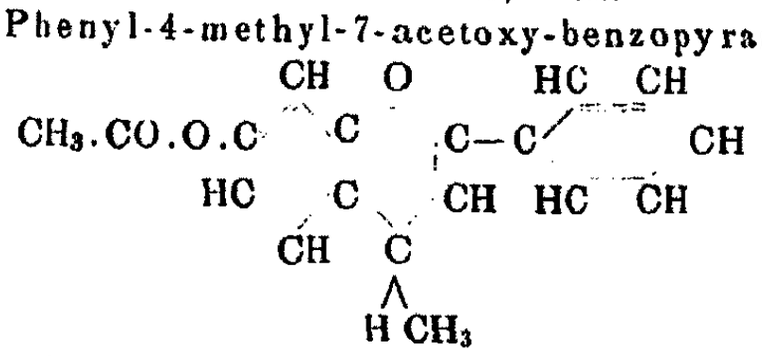
drates in 30 ccm einer Mischung von 70 pCt. Alkohol, 27 pCt. Wasser und 3 pCt. concentrirter reiner Salzsäure gelöst und unter Erwärmen kleine Mengen Zinkstaub in diese Lösung eingetragen, eventuell unter Zusatz einiger Tropfen eines Gemisches von 50 ccm Alkohol mit 50 ccm Chlorwasserstoffsäure. Die Reduction schreitet unter zunehmender Entfärbung der Flüssigkeit langsam vorwärts und ist als beendet anzusehen, wenn Letztere nur noch schwach gelblich gefärbt erscheint. Dann filtrirt man vom überschüssigen Zinkstaub ab, lässt das Filtrat erkalten und trägt es nun langsam in dünnem Strahle in turbinirtes, mit schwefliger Säure versetztes Wasser ein, wodurch das Reductionsproduct als gelblichweisser Niederschlag ausgefällt wird. Nach dem Decantiren, Abnutschen und Trocknen auf Thonteller wird das Präparat zur gründlichen Reinigung noch mehrere Male aus aceton-alkoholischer Lösung durch schwefeldioxydhaltiges Wasser ausgefällt. Beim Absaugen der Niederschläge ist darauf zu achten, dass sie stets nach überschüssiger schwefliger Säure riechen, um sicher zu sein, dass keine Rückoxydation durch den Luftsauerstoff stattfinde. Deshalb wird auch zuletzt der abgesaugte Niederschlag schnell auf Thonteller gestrichen und dann sofort im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt an gereinigtem Product etwa 70 pCt. Für die Analyse wurde es noch besonders im Wasserstoffstrom bei einer constanten Temperatur von 60° getrocknet.

Das noch feuchte 2-Phenyl-4-methyl-7-oxy-benzopyran oxydirt sich verhältnismässig leicht durch Liegenlassen an der Luft, während das getrocknete Präparat ein gelblich-weisses Pulver bildet, welches sich nicht mehr verändert. Wir haben es, trotz mannigfacher Versuche, nicht in einen krystallinischen Zustand überführen können. Das Pyranderivat ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigester und Pyridin, nicht löslich aber in Ligroïn. Von stark verdünnter Aetzalkalilauge wird es farblos aufgenommen, ebenso von concentrirter Schwefelsäure, doch zeigt diese Lösung, ähnlich der nicht reducirten Verbindung, eine grüngelbe Fluorescenz. Im Capillarrohr erhitzt, sintert es bei 155 – 160° zu einem rothen Harz zusammen.

0.1095 g Sbst.: 0.3218 g CO_2, 0.0603 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_2$. Ber. C 80.7, H 5.9.
Gef. » 80.2, » 6.2.

2-Phenyl-4-methyl-7-acetoxy-benzopyran:



Zur Acetylirung des 2-Phenyl-4-methyl-7-oxy-benzopyrans wurde 1 g desselben mit 1 g entwässertem Natriumacetat, 5 g Essigsäurean-

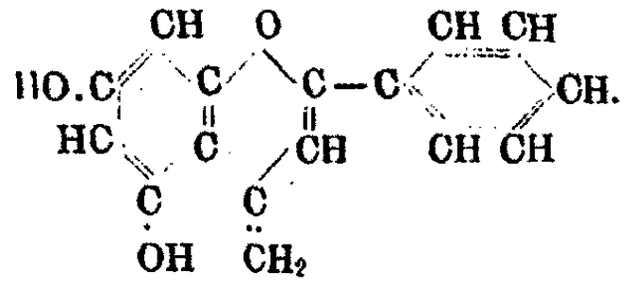
hydrid und einem Körnchen Chlorzink zum Sieden erhitzt und von Zeit zu Zeit eine ganz kleine Menge Zinkstaub, um jegliche Luftoxydation auszuschliessen, hinzugefügt. Schon während des Erhitzens scheidet sich ein Theil des Acetylirungsproductes als amorpher, weisser Niederschlag aus. Nach zweistündigem Kochen am Rückflusskühler wird das Ganze mit soviel Eisessig versetzt, bis das Ausgeschiedene wieder in Lösung gegangen ist; dann fügt man nochmals etwas Zinkstaub hinzu, erhitzt weitere 10 Minuten, filtrirt, lässt das Filtrat erkalten und giesst es unter tüchtigem Umrühren in viel Wasser, wodurch das 2-Phenyl-4-methyl-7-acetoxy-benzopyran als amorpher, weisser und flockiger Niederschlag ausgeschieden wird. Nach dem Abfiltriren und Trocknen auf Thonteller wird er in einem Aceton-Alkohol-Gemisch gelöst und durch vorsichtigen Wasserzusatz wiederum ausgefällt, filtrirt, abermals auf Thon gestrichen und im evacuirten Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet. Die Ausbeute an so gereinigtem Product beträgt 80—90 pCt. vom angewandten Ausgangsmaterial. Für die Analyse musste es, um alle Feuchtigkeit vollkommen zu entfernen, noch vier Stunden lang im Wasserstoffstrom bei 60—70° getrocknet werden. Es ist bemerkenswerth, dass die acetylirte Verbindung, im Gegensatz zur nicht acetylirten Leukobase, keine Neigung zeigt, sich durch den Luftsauerstoff zu oxydiren.

2-Phenyl-4-methyl-7-acetoxy-benzopyran ist ein schneeweisses, amorphes Pulver, welches sich in den meisten gebräuchlichen, organischen Solventien leicht löst, indessen bis jetzt auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure fluorescirt grünlichgelb. Auch diese Verbindung besitzt keinen exacten Schmelzpunkt; im Capillarröhrchen erhitzt, sintert sie bei 115—120° zu einer gelblichen Harzmasse zusammen.

0.1290 g Sbst.: 0.3658 g CO_2, 0.0694 g H_2O.

$C_{18}H_{16}O_3$. Ber. C 77.1, H 5.7.
Gef. » 77.3, » 6.0.

Condensationsproduct aus Phloroglucin und Benzoylaceton:
Anhydro-2-phenyl-4-methyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol].



8.1 g Phloroglucin und 8.1 g Benzoylaceton werden in 55 ccm Eisessig in der Wärme gelöst. In die erkaltete Lösung leitet man

getrocknetes Chlorwasserstoffgas, indem man gleichzeitig das Condensationsgefäss von aussen durch kaltes Wasser kühlt. Nach Verlauf von ungefähr fünfzehn Minuten beginnt die Ausscheidung eines orangerothen Krystallpulvers, dessen Menge schnell zunimmt. Nachdem man etwa vierzig Minuten lang Salzsäure eingeleitet hat, unterbricht man diesen Process und überlässt das gut verstöpselte Reactionsgemisch mehrere Stunden bei niederer Temperatur sich selbst. Das nach dieser Zeit ausgeschiedene Krystallmagma wird von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, zunächst mit Eisessig, dann mit durch Salzsäure angesäuertem Alkohol und endlich mit Aether gewaschen.

Für analytische Zwecke wurden 3 g des Chlorwasserstoffadditionsproductes aus 600 ccm einer heissen Mischung von 50 pCt. Alkohol, 40 pCt. Wasser und 10 pCt. concentrirter reiner Salzsäure umkrystallisirt. Die nach längerem Stehenlassen ausgeschiedenen Krystalle werden nach dem Abnutschen mit angesäuertem absolutem Alkohol und dann mit Aether gewaschen, an der Luft getrocknet und nun sofort analysirt. Die Verbrennung ergiebt, dass das Chlorhydrat der Anhydrobase mit einer Molekel Wasser krystallisirt. Die orangerothen, derben Nädelchen sind unlöslich in Aether und anderen indifferenten, organischen Solventien, schwer löslich in angesäuertem Alkohol, werden aber unter Salzsäureabgabe von concentrirter Schwefelsäure leicht mit hellgelber Farbe aufgenommen. Diese Lösung zeigt, entgegen derjenigen des entsprechenden Resorcincondensationsproductes, keine Fluorescenz. Versetzt man die orangerothe Lösung des Chlorhydrates von Anhydro-2-phenyl-4-methyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol] mit überschüssigem Alkali oder Ammoniak, so entstehen rothbraune Lösungen, aus welchen die Farbstoffbase durch Essigsäurezusatz in rothbraunen Flocken ausgefällt wird. Im Capillarrohr erhitzt, schwärzt sich das Chlorhydrat bei einer Temperatur zwischen 200° und 250°.

0.1576 g Sbst.: 0.3625 CO_2, 0.0722 g H_2O. — 0.3465 g Sbst.: 0.1629 g AgCl.

$C_{16}H_{12}O_3.HCl + H_2O$. Ber. C 62.9, H 4.9, Cl 11.6.
Gef. » 62.7, » 5.1, » 11.6.

Darstellung der Farbstoffbase des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranols].

3 g des Chlorwasserstoffadditionsproductes werden nach Zugabe einer entsprechenden Menge Kaliumacetates in 75 ccm Eisessig gelöst. Nach dem Filtriren der Lösung verdünnt man sie mit ziemlich viel Wasser, wodurch nach kurzer Zeit ein rothbrauner, amorpher Niederschlag entsteht, den man zunächst decantirt, dann abnutscht, auswäscht und im Vacuum über Schwefelsäure stehen lässt. Für die Analyse muss das Präparat von den letzten Spuren hartnäckig an-

haftender Feuchtigkeit durch Erhitzen auf 90° im trocknen Wasserstoffstrom befreit werden. So präparirt, stellt die Farbstoffbase ein rothbraunes, amorphes Pulver dar, welches, im Capillarrohr erhitzt, gegen 100° sich zu schwärzen beginnt und schon bei 120°, ohne zu schmelzen, ganz schwarz geworden ist. Sie ist mit rothbrauner Farbe leicht löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig, Nitrobenzol und Pyridin, löslich in Benzol, Chloroform und Essigester, wenig löslich in Aether und so gut wie unlöslich in Ligroïn. Gegen Schwefelsäure verhält sie sich im Princip wie ihr Chlorhydrat. Während aber Letzteres mit einer Molekel Wasser krystallisirt, liegt in der Base wiederum ein wirklicher und unzweifelhafter Anhydrokörper vor.

0.1275 g Sbst.: 0.3535 g CO_2, 0.0556 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_3$. Ber. C 76.2, H 4.7.
Gef. » 75.6, » 4.9.
$C_{16}H_{14}O_4$. Ber. C 71.1, H 5.2.

Spaltung des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranols] durch 10-procentige Kalilauge.

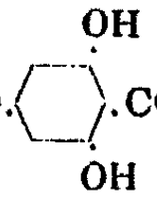
Die Aufspaltung des Benzopyranolringes wurde unter denselben experimentellen Bedingungen, wie sie vorstehend beim Resorcin-Benzoylacetoncondensationsproduct genauer beschrieben worden sind, mit 5 g der Chlorwasserstoffadditionsverbindung ausgeführt. Auch hier geht, bald nach Beginn des Siedens, mit den Wasserdämpfen *Acetophenon in öligen Tröpfchen über, ohne Weiteres charakterisirt* an dem unverkennbaren Geruch des Präparates. Nach einhalbstündigem, langsamem Destilliren wurde dem Ueberlauf das Phenylmethylketon durch Ausäthern entzogen, der ätherische Auszug getrocknet, das Lösungsmittel durch Verdampfenlassen verjagt und das hinterbliebene Keton durch Ueberführung in sein Semicarbazon von der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!:\!N.NH.CO.NH_2,$$

unzweideutig charakterisirt. Zu dem Zwecke wurde die berechnete Menge Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser gelöst und die entsprechenden Mengen Kaliumacetat und Acetophenon, vermischt mit 5 ccm Eisessig, hinzugegeben. Nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einem weissen Krystallbrei, den man indessen vortheilhaft noch einige Stunden lang stehen lässt, bevor man filtrirt. Krystallisirt man den Filterrückstand aus heissem Alkohol um, so erhält man das Acetophenonsemicarbazon in glänzenden weissen Blättchen vom Schmp. 192°. Die Verbindung stimmt in allen ihren Eigenschaften mit dem aus käuflichen Acetophenon und Semicarbazid gewonnenen Condensationsproduct überein.

0.1290 g Sbst.: 0.2884 g CO_2, 0.0736 g H_2O. — 0.0382 g Sbst.: 21 ccm N (17°, 732 mm).

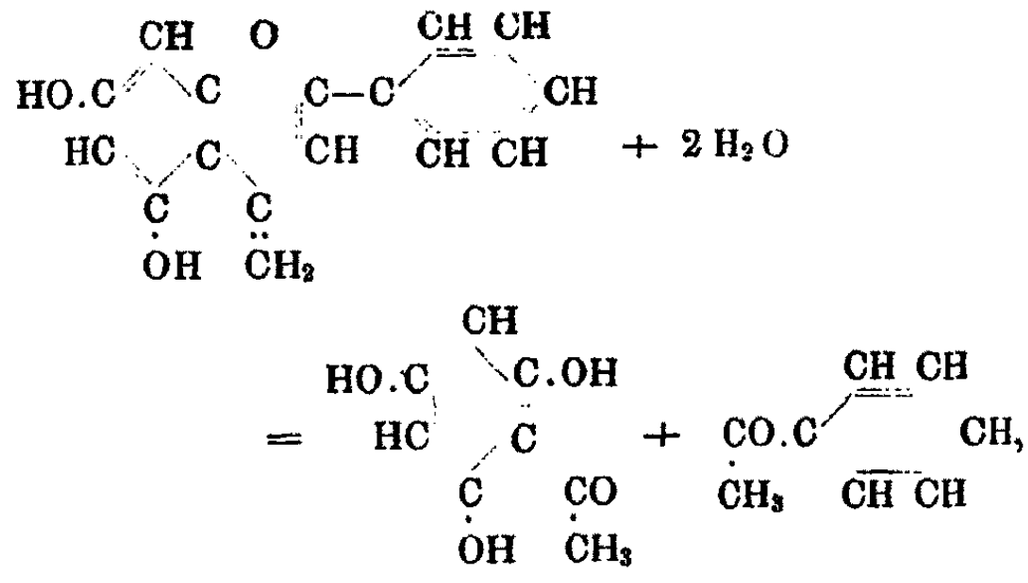
$C_9H_{11}ON_3$. Ber. C 61.0, H 6.2, N 23.7.
Gef. » 61.0, » 6.4, » 23.9.

Der im Rundkolben zurückgebliebenen alkalischen Flüssigkeit konnte, nach dem Verdünnen mit Wasser und Uebersättigen mit Kohlensäure, durch Aether ein Körper in schlechter Ausbeute entzogen werden, der seinen Eigenschaften und seiner quantitativen Zusammensetzung nach als Phloracetophenon von der Constitutionsformel:  erkannt wurde. Krystallisirt man das Rohproduct unter Zuhülfenahme von etwas Thierkohle aus heissem Wasser um, so scheidet sich das 2.4.6-Trioxyacetophenon in Form weisser Prismen aus. Es differirt von dem (aus der Lauge nicht isolirten) Phloroglucin durch seine grössere Schwerlöslichkeit in siedendem Wasser, durch seine Krystallform und dadurch, dass es bei 280° in Capillarröhrchen noch nicht geschmolzen ist. Seine wässrige Lösung giebt, mit Eisenchlorid versetzt, eine violette Färbung, die aber nach kurzer Zeit wieder verschwindet, und mit Bleiacetat einen weissen, flockigen Niederschlag.

0.1125 g Sbst.: 0.2334 g CO_2, 0.0481 g H_2O.

$C_8H_8O_4$. Ber. C 57.1, H 4.8.
Gef. » 56.6, » 4.8.

Diesen Thatsachen zufolge, ist also der Spaltungsvorgang des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranols] im Sinne folgender Constitutionsgleichung zu deuten:



wobei bemerkt werden muss, dass, wie wir bei der entsprechenden Zerlegung des Anhydro-2.4-dimethyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranols] ge-

fanden und erwiesen haben [1]), das Trioxybenzophenon unter der Einwirkung des ätzenden Alkalis in Phloroglucin und Essigsäure zerfällt.

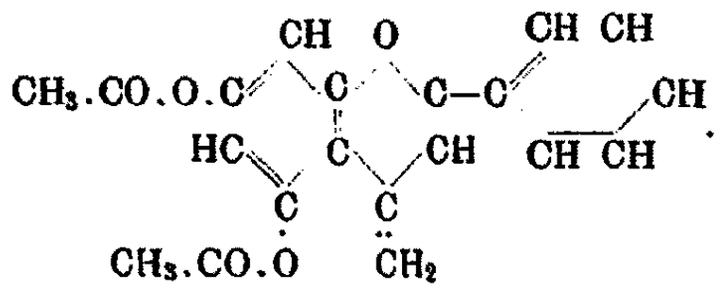
Darstellung des Pikrinsäureadditionsproductes des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranols].

0.5 g des Chlorhydrates der Phloroglucin-Benzoylacetoncondensation wurden in 25 ccm siedenden 50-procentigen Alkohols gelöst und zu dieser Lösung 10 ccm einer heissen Pikrinsäuresolution (1:15) hinzugefügt. Die ausgeschiedene Krystallmasse, welche aus einem Gemisch von Prismen und Nadeln besteht, wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus pikrinsäurehaltigem 60-procentigem Alkohol in glänzenden, orangerothen Nadeln erhalten. Sie geben beim längeren Waschen mit reinem Wasser Pikrinsäure ab.

0.1356 g Sbst.: 0.2713 g CO_2, 0.0416 g H_2O.

$C_{22}H_{18}O_{10}N_3$. Ber. C 54.9, H 3.1.
Gef. » 54.6, » 3.4.

Acetylirungsproduct des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranols],



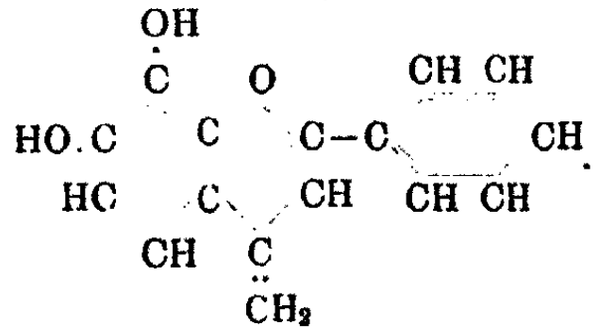
1 g des Chlorhydrates der Farbstoffbase wurde mit 1.5 g geschmolzenen Natriumacetates, 2.2 g Essigsäureanhydrid und 7 g Eisessig langsam zum Sieden erhitzt und dann noch eine halbe Stunde weiter gekocht. Zur Isolirung des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-5.7-diacetoxy-[1.4-benzopyranols] wurde verfahren wie bei dem vorstehend beschriebenen, amorphen Acetylderivat angegeben worden ist. Der Verlauf der Reaction ist indessen ein sehr wenig befriedigender; denn trotz mannigfacher Abänderung der Versuche wurde stets nur ein schmutzig-brauner Niederschlag erhalten, dessen vollständige Reinigung uns nicht gelungen ist. Nach öfters wiederholtem Lösen in Aceton und vorsichtigem Ausfällen mit Alkohol wurde das Präparat als ein immer noch bräunlich-weisses, amorphes Pulver erhalten, dessen Analyse infolge dessen auch eine grössere Abweichung von einer normalen zeigt. Im übrigen stimmt das Acetylirungsproduct mit dem genannten Homologen in seinen Eigenschaften im Allgemeinen überein, nur die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt nicht wie dort Fluorescenz.

[1]) Bülow und Wagner, diese Berichte 34, 1205 [1901].

0.1233 g Sbst.: 0.3152 g CO_2, 0.0555 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O_5$. Ber. C 71.4, H 4.8.
Gef. » 69.7, » 5.0.

Condensationsproduct aus Pyrogallol und Benzoylaceton:
Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7.8-dioxy-
[1.4-benzopyranol],



12.6 g Pyrogallol und 16.2 g Benzoylaceton werden bei mässiger Wärme in 25 ccm Eisessig gelöst. In die wieder abgekühlte Lösung leitet man dann unter gleichzeitiger gelinder Aussenkühlung einen langsamen Strom scharf getrockneten Chlorwasserstoffgases. Schon nach kurzer Zeit hat die Lösung eine tiefrothbraune Farbe angenommen, und nach etwa $^3/_4$-stündiger Einwirkungsdauer beginnt die Ausscheidung des Salzsäurecondensationsproductes in Form eines rothbraunen Krystallpulvers. Leitet man insgesammt $1^1/_2$ Stunden lang Chlorwasserstoff in die Flüssigkeit, verschliesst das Condensationsgefäss gut und lässt das Ganze in der Kälte weiterhin einen halben Tag stehen, so vermehrt sich der Niederschlag stark. Dann nutscht man den Krystallbrei gut ab, wäscht ihn zunächst mit Eisessig, dann mit durch Salzsäure angesäuertem Alkohol und zuletzt gut mit Aether aus. Zur Reinigung und für die Analyse werden je 2g des Rohproductes aus 200 ccm einer Mischung von 25 Volumprocenten Alkohol, 65 Volumprocenten Wasser und 10 Volumprocenten reiner, concentrirter Salzsäure umkrystallisirt. Die in Krystallform wieder ausgeschiedene Verbindung wird mit angesäuertem Alkohol und trocknes Chlorwasserstoffgas haltendem Aether gewaschen, an der Luft getrocknet und alsbald zur Analyse gebracht, da sie bei längerem Liegen unter allen Umständen Salzsäure verliert. Das reine Präparat hat man nach den Ergebnissen der Analyse als eine der obigen Anhydro-Constitutionsformel entsprechende Verbindung aufzufassen, die locker vereint ist mit einer Molekel Salzsäure; es bildet ein rothbraunes, aus kleinen, rhombischen Tafeln bestehendes Krystallpulver, ist unlöslich in Aether und anderen, indifferenten, organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in angesäuertem Wasser und Alkohol. Von reinem Wasser wird die salzartige Verbindung unter gleichzeitiger theilweiser Dissociation in ihre Componenten besser aufgenommen; verdünnt man stark, so wird die Flüssigkeit allmählich violet, ein Zeichen fortschreitender Loslösung der Säure von der Base.

Versetzt man eine Lösung des Salzes vorsichtig mit stark verdünntem Alkali oder Salmiakgeist, so wird zunächst die Farbstoffbase abgeschieden, die sich indessen schon in einem geringen Ueberschuss des Fällungsmittels mit blauer Farbe wieder auflöst. Nach kurzer Zeit geht das Blau durch Luftoxydation in ein schmutziges Grünbraun über. Einen Schmelzpunkt besitzt das Chlorhydrat nicht: es verkohlt langsam, wenn es über 200° erhitzt wird. Schwefelsäure nimmt es, unter Entwickelung von Salzsäure, mit hellgelber Farbe auf; die Lösung zeigt, ebenso wie die des Phloroglucin-Condensationsproductes, und im Gegensatz zum 7-Monooxypyranolderivat, keine Fluorescenz.

0.1698 g Sbst.: 0.4111 g CO_2, 0.0705 g H_2O. — 0.1687 g Sbst.: 0.4110 g CO_2, 0.0728 g H_2O. — 0.3173 g Sbst.: 0.1571 g AgCl.

$C_{16}H_{12}O_3$. HCl. Ber. C 66.5, H 4.5, Cl 12.3.
Gef. » 66.1, 66.4, » 4.6, 4.8, » 12.3.

Darstellung der Farbstoffbase des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranols].

Man löst eine bestimmte Menge des Chlorhydrates der Farbstoffbase in dem eben genügenden Volumen reinen Wassers, filtrirt die Lösung und versetzt sie mit einem Ueberschuss von Natriumacetat, wodurch die Farbstoffbase in violettschwarzen Flocken, die nach längerem Stehen mikrokrystallinisch werden, abgeschieden wird. Nach 24 Stunden saugt man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser gut aus und trocknet ihn im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure. Die Farbstoffbase stellt so behandelt ein schwarzes krystallinisches Pulver dar, welches mit violetter Farbe in Aceton, Alkohol, Chloroform, Nitrobenzol und Pyridin, mit bordeauxrother Farbe in Eisessig löslich ist. Beträchtlich weniger leicht wird die Base von Aether, Benzol und Essigester und garnicht von Ligroïn aufgenommen.

0.1407 g Sbst.: 0.3922 g CO_2, 0.0619 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_3$. Ber. C 76.2, H 4.7.
Gef. » 76.0, » 4.9.

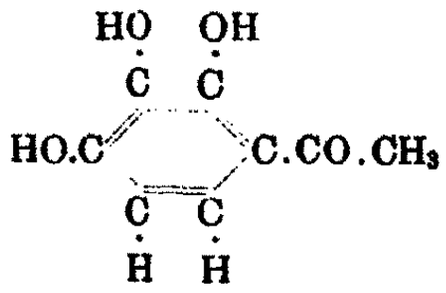
Spaltung des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranols] durch 10-procentige Kalilauge.

Die Aufspaltung des Benzopyranolringes vorstehender Verbindung wurde mit 5 g des Chlorwasserstoffadditionsproductes, unter den schon mehrfach beschriebenen Bedingungen, ausgeführt. Da die alkalische Reactionsflüssigkeit infolge starken Schäumens zum Uebertreten geneigt ist, so muss die Destillation vorsichtig geleitet werden. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigten sich auch hier wieder reichliche Mengen von Acetophenon, welches, wie üblich isolirt, durch Ueberführung in das von Reisenegger [1]) zuerst dargestellte und be-

[1]) Reisenegger, diese Berichte 16, 662 [1883].

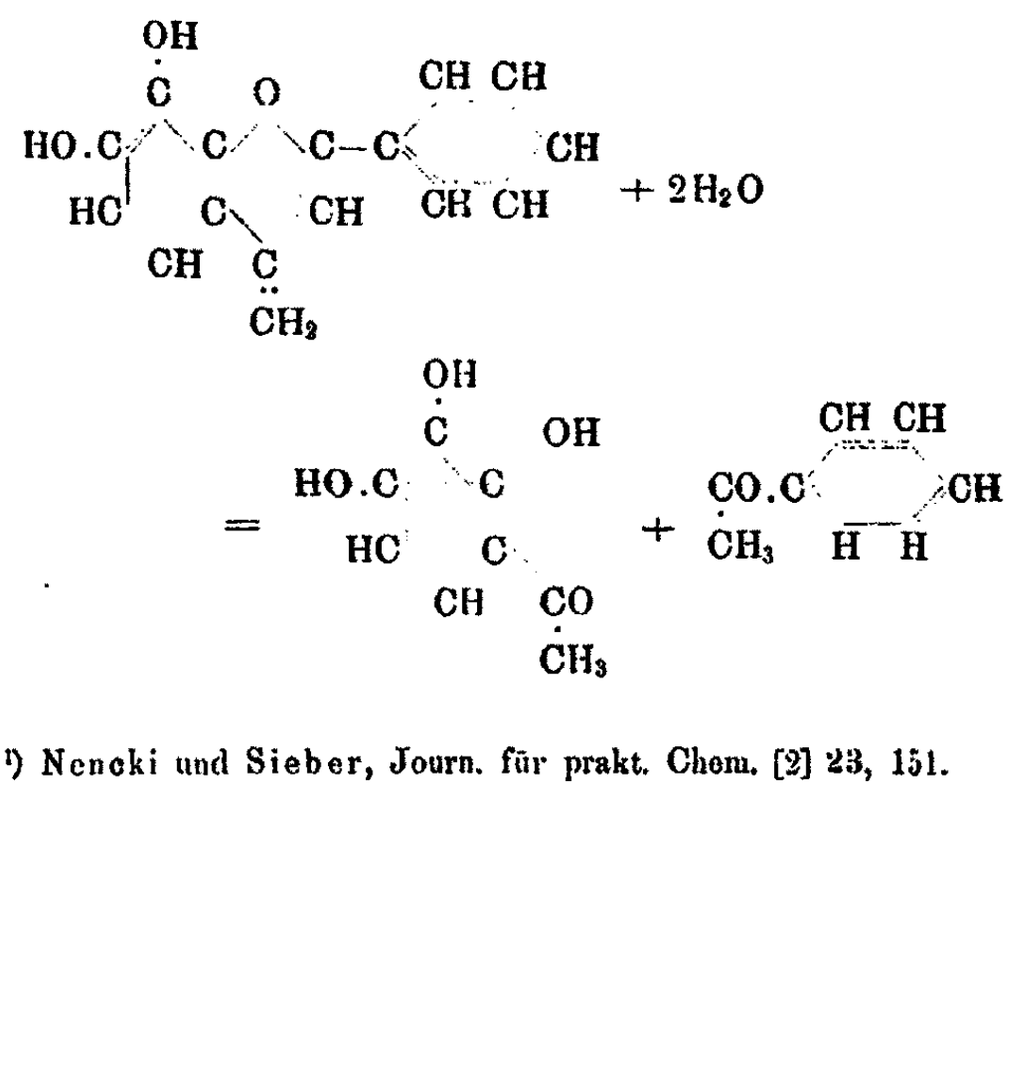
schriebene Acetophenonphenylhydrazon charakterisirt wurde. Seine Darstellung vollzieht sich am schnellsten und einfachsten, wenn man eine bestimmte Menge Acetophenon mit seinem 10-fachen Volumen Eisessig mischt und die berechnete Menge Phenylhydrazin hinzugiebt. Nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einem lockeren Krystallbrei, der, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt, das reine Hydrazon vom Schmp. 105° mit allen vom Erfinder angegebenen sonstigen Eigenschaften liefert.

Den im Destillationskolben verbliebenen Rückstand verdünnt man zunächst mit dem dreifachen Volumen Wasser, versetzt ihn dann mit einer zur Neutralisation nicht ganz genügenden Menge Mineralsäure und leitet zur völligen Abstumpfung des noch vorhandenen Restes freien Alkalis überschüssige Kohlensäure ein. Dieser Lösung lässt sich nun, durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether, Gallacetophenon von der Formel



entziehen, ein Trioxyphenyl-methyl-keton, welches schon von Nencki und Sieber[1]) gewonnen und untersucht worden ist.

Die Aufspaltung des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranols] verläuft demnach im Wesentlichen im Sinne des folgenden Schemas:



[1]) Nencki und Sieber, Journ. für prakt. Chem. [2] 23, 151.

Sie liefert den unzweideutigen Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Constitutionsformel des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranols].

Darstellung des Pikrinsäureadditionsproductes des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranols].

1 g des Chlorhydrates der genannten Farbstoffbase wird in 250 ccm kochenden 60-procentigen Alkohols gelöst, die Lösung mit 20 ccm heisser Pikrinsäuresolution (1:15) versetzt und das Ganze der Krystallisation überlassen. Die nach eintägigem Stehenlassen auskrystallisirte Pikrinsäureverbindung bildet dunkelviolette, hexagonale Tafeln, die in ihren Eigenschaften mit den bereits erwähnten gleichartigen Substanzen im Allgemeinen übereinstimmen. Auch hier ist die Base in ihrer Anhydroform mit einer Molekel Trinitrophenol zusammengetreten.

0.1338 g Sbst.: 0.2684 g CO_2, 0.0382 g H_2O.

$C_{22}H_{15}O_{10}N_3$. Ber. C 54.9, H 3.1.
Gef. » 54.7, » 3.2.

Das Acetylirungsproduct des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranols]

konnte gleichwie das unter b) beschriebene des Resorcin-Benzoylacetoncondensationsproductes in schön krystallinischer Form erhalten werden, indem wir 1 g des Chlorhydrates obiger Farbstoffbase mit 1.5 g geschmolzenem Natriumacetat, 2.2 g Essigsäureanhydrid und 5 g Eisessig etwa eine halbe Stunde lang unter Rückfluss zum langsamen Sieden erhitzten. Dabei scheidet sich das Diacetylderivat allmählich als rothbraunes, glänzendes Krystallpulver aus, welches nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen aus etwa der 15-fachen Menge heissen Nitrobenzols umkrystallisirt wurde. Es wird dadurch in rothbraun durchscheinenden, rechteckigen Blättchen gewonnen, die bei auffallendem Licht dunkelgrünen Metallglanz zeigen. Sie sind bemerkenswerth schwer- oder unlöslich in den meisten gebräuchlichen Solventien, dagegen löslich, wie erwähnt, in heissem Nitrobenzol und ausserdem in Anilin und Pyridin. Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Verbindung mit gelber Farbe auf, die Lösung zeigt aber, im Gegensatz zu der des Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-acetoxy-[1.4-benzopyranols] keine Fluorescenz.

0.1495 g Sbst.: 0.3911 g CO_2, 0.0622 g H_2O. — 0.1299 g Sbst.: 0.3396 g CO_2, 0.0548 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O_5$. Ber. C 71.4, H 4.8.
Gef. » 71.4, 71.3, » 4.7, 4.7.

Die Methylirung des Pyrogallol-Condensationsproductes gelang wegen seiner grossen Empfindlichkeit gegen Alkali nur in höchst unzureichendem Maasse. Wir erhielten zwar ein krystallinisches Reactions-

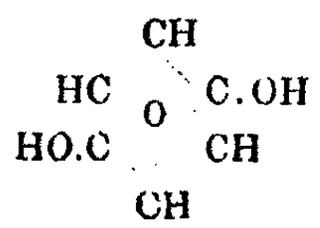
product in grünschimmernden Nadeln, deren Eigenschaften fast völlig mit denen des entsprechenden Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7 methoxy-[1.4-benzopyranols] übereinstimmten, indessen, trotz mannigfacher Abänderung der Versuche, in einer für die Analyse nicht zureichenden Menge.

Gegen Reductionsmittel verhält sich das 7.8-Dioxyderivat in derselben Weise, wie das beim 7-Oxypyranol genauer beschrieben worden ist.

276. W. Feuerstein: Ueber das Vorkommen des Maltols in den Nadeln der Weisstanne (Abies alba Mill.).

(Eingegangen am 1. Juni 1901).

Brand [1]) hat gezeigt, dass beim Röstprocesse des Malzes das Condensat der Röstdämpfe einen wohlcharakterisirten Körper — von ihm »Maltol« genannt — enthält. Für diese Verbindung wurde von ihm die Bruttoformel $C_6H_6O_3$ aufgestellt und die Vermuthung ausgesprochen, ihr könnte die Structur:



zuertheilt werden.

Kiliani und Bazlen [2]) führten dann Brand's Untersuchung über das Maltol weiter fort. Durch die Darstellung einbasischer Salze und einer Monobenzoylverbindung haben diese Forscher die aufgetellte Bruttoformel bestätigt, gleichzeitig aber, was sie auch hervorheben, Brand's Constitutionsformel des Maltols als nicht zutreffend erkannt.

Dieser Verbindung bin ich nun an einem ganz anderen Orte begegnet: die Nadeln der überall verbreiteten Weisstanne enthalten Maltol und zwar in einer Menge (bis 0.5 pCt.), die mit Leichtigkeit erlaubt, daraus grössere Materialmengen an diesem interessanten Stoffe sich zu verschaffen.

Die Gewinnung des Maltols aus dieser Quelle ist eine überaus einfache.

Die frischen Nadeln der Weisstanne, die in den Monaten April und Mai gesammelt waren — von Holzstücken befreit —, werden bei einer Temperatur von 30—40° getrocknet, möglichst fein gemahlen und mit der 4- bis 5-fachen Menge Wasser übergossen. Man mischt die Masse

[1]) Diese Berichte 27, 806 [1894]. [2]) Diese Berichte 27, 3115 [1894].

zu einem homogenen Brei durch und lässt unter häufigem Umrühren 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Alsdann wird durch ein Leinentuch colirt, der Filterrückstand ausgepresst und die erhaltene, bräunlich rothe Flüssigkeit durch Papier filtrirt. Aus dem Filtrate lässt sich das Maltol mit Aether extrahiren, indessen ist die Anwendung von Chloroform vorzuziehen. Man schüttelt mit diesem Lösungsmittel 3—4 Male im Scheidetrichter aus, wobei ein zu starkes Schleudern der Flüssigkeiten zu vermeiden ist, und destillirt die gesammte Chloroformlösung auf ein kleines Volumen ab. Alsbald nach dem Erkalten beginnt eine reichliche Krystallisation von rothgefärbten nadelförmigen Gebilden. Man lässt indessen das Lösungsmittel vollkommen eindunsten und reinigt den mit rothem Harze durchtränkten Krystallkuchen durch Krystallisation aus wenig absolutem Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle. Nach 2- bis 3-maligem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel erhält man die Substanz im Zustande vollkommener Reinheit.

Das so erhaltene Präparat stellt compacte, anscheinend prismatische Krystalle vor, die bei 159° constant schmelzen und einen angenehmen, besonders beim schwachen Erwärmen auftretenden, caramelartigen Geruch besitzen.

		Im Mittel
Gef. C	57.56, 57.56, 57.45, 57.48	57.51.
H	5.07, 5.07, 5.15, 5 10	5.10.

Brand hat für sein Maltol gefunden:

Gef. C 57.3, 57.2. H 5.18, 5.10.

Berechnet für die Verbindung $C_6H_6O_3$: C 57.13, H 4.76.

Aus verdünntem Alkohol werden lange, seidenglänzende, dünne Nadeln erhalten. Mit Jod und Natronlauge wird momentan Jodoform abgeschieden. Eisenchlorid bewirkt eine rothviolette Färbung, die auf Alkoholzusatz nicht verschwindet. In Natronlauge farblos löslich; die Lösung bräunt sich rasch.

Die Zusammensetzung, die Eigenschaften und Reactionen stimmen mit den Angaben der citirten Autoren vollkommen überein, und auch der directe Vergleich mit einem Maltolpräparate, welches ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Professor Kiliani verdanke, zeigte eine vollständige Identität der beiden Verbindungen.

Die Benzoylirung des Maltols (aus den Tannennadeln) wurde nach Deninger's [1]) Benzoylirungsmethode ausgeführt. 1 Mol.-Gew. Maltol wurde in Pyridin aufgelöst, unter starker Kühlung mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid allmählich versetzt und nach einstündigem Stehen im Eis in Wasser gegossen. Die alsbald erstarrende Fällung, mit Wasser sorgfältig ausgewaschen, ergab, aus verdünntem Alkohol umkrystalli-

[1]) Diese Berichte 28, 1322 [1895].

sirt, schöne weisse Nadeln, die bei 114 - 115° schmolzen und folgende Zahlen lieferten:

$C_{13}H_{10}O_4$. Ber. C 67.82, H 4.35.
Gef. » 67.76, » 4.64.

Kiliani und Bazlen haben für Benzoylmaltol gefunden:
C 68.00, H 4.48;

sie geben den Schmelzpunkt etwas höher, bei 115—116°, an. Beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure tritt der Geruch nach Benzoësäureester auf [1]).

Mülhausen i. E., Chemie-Schule.

---

277. R. Stoermer und B. Kahlert: Ueber die Aufspaltung des Cumarons zum *o*-Oxyphenyläthylalkohol und die Synthese des Hydrocumarons.

(IX. Mittheilung aus dem Cumarongebiet.)

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 30. Mai 1901.)

Vor einigen Jahren ist es C. Harries [2]) gelungen, das Sylvan mittels methylalkoholischer Salzsäure zum Aldehyd der Lävulinsäure und das Furfuran zum Tetramethylacetal des Succindialdehyds [3]) aufzuspalten. Die für das Cumaron in Aussicht gestellten Versuche in gleicher Richtung, die zum *o*-Oxyphenylacetaldehyd führen mussten, haben offenbar nicht zum Ziele geführt, da das gegen starke Säuren sehr empfindliche Cumaron beim Erhitzen mit Salzsäure verharzt.

Nach den Untersuchungen von Kraemer und Spilker [4]) sollte das Cumaron dagegen gegen Aetzkali äusserst beständig sein, sodass es ohne Veränderung mit wässriger wie alkoholischer Lauge gekocht werden konnte und selbst von schmelzendem Kali unangegriffen blieb. Diese Angaben sind heute nur noch mit Einschränkungen aufrecht zu erhalten. Schon vor zwei Jahren hat der Eine von uns mit K. P. Grälert [5]), nachdem die Umsetzung des 1-Chlorcumarons mit alkoholischem Kali ziemlich glatt zur *o*-Oxyphenylessigsäure geführt hatte, das Cumaron selbst mit dem gleichen Mittel aufgespalten, ohne dass damals die verschiedenartigen Producte mit Sicherheit hätten gedeutet werden können. Die Versuche hatten gezeigt, dass neben alkaliunlös-

---

[1]) Auf das Vorkommen des Maltols in anderen Coniferen soll weiter gefahndet werden.

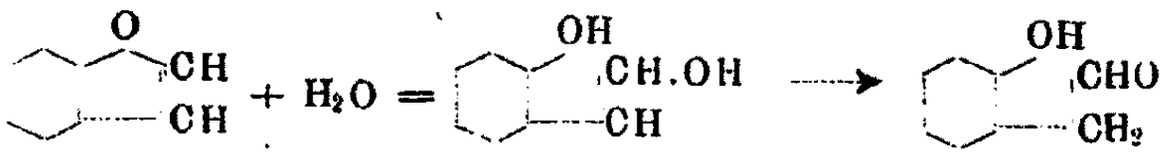
[2]) Diese Berichte **31**, 37 [1898].

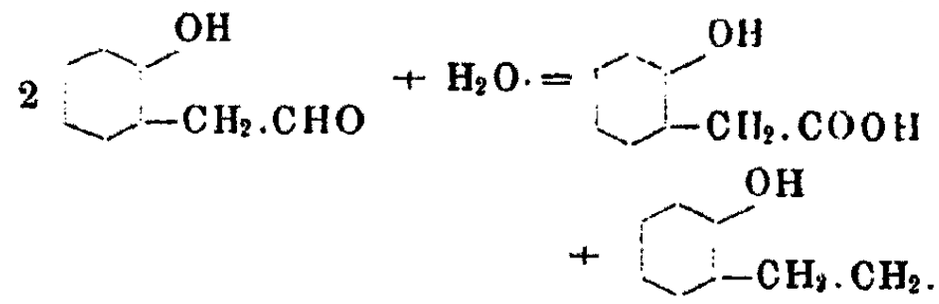
[3]) Diese Berichte **31**, 46 [1898] und Chem.-Zeitung **1900**, 857.

[4]) Diese Berichte **23**, 78 [1890]. [5]) Ann. d. Chem. **313**, 79 [1900].

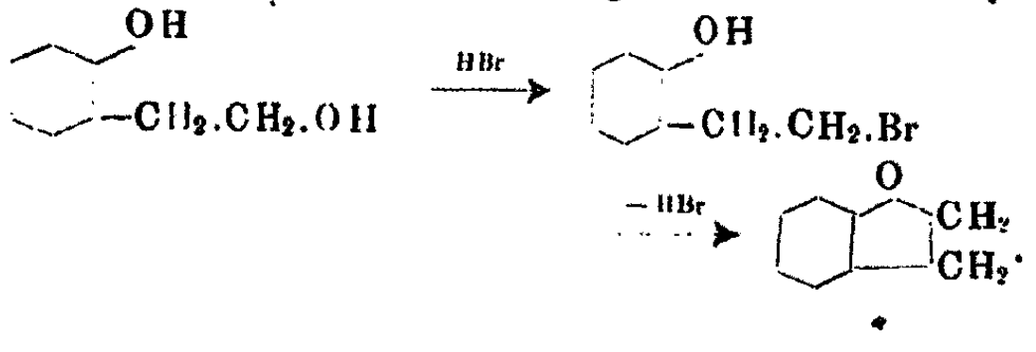
lichen hochsiedenden Producten verschiedene Phenole entstehen, deren Trennung deswegen nicht gelungen war, weil, wie jetzt gefunden wurde, das eine unter ihnen während der Destillation fortwährender Zersetzung unterliegt. Bei den neuerdings mit Erfolg wieder aufgenommenen Versuchen ergab sich nun, dass eine solche durch gleich von Anfang an im Vacuum vorgenommene Destillation annähernd vermieden werden kann, und dass andererseits die Bildung der einzelnen Körper sehr von den Druckverhältnissen im Autoclaven abhängig ist. Das bei ca. 20 mm Druck bis 280° siedende Phenol entsteht unter bestimmten Bedingungen überhaupt nicht und ist offenbar ein Condensationsproduct.

Die Umsetzung mit alkoholischem Kali verläuft nun — wenigstens was die bisher sicher erkannten Körper anlangt — so, dass der Furanring zwischen dem Sauerstoff und dem 1-Kohlenstoffatom unter Anlagerung von Wasser gesprengt und der entstehende *o*-Oxyphenylacetaldehyd gleichzeitig unter dem Einfluss des Kalis oxydirt und reducirt wird:





Allerdings entspricht die Menge der leicht krystallisirenden *o*-Oxyphenylessigsäure niemals der des *o*-Oxyphenyläthylalkohols, vielleicht, weil der Sauerstoff von anderen Verbindungen eher in Anspruch genommen wird. Der Phenolalkohol bildet etwa 50 pCt. der insgesammt gebildeten Phenole, der Rest entfällt auf höher und niedriger siedende Antheile. Die Anwesenheit zweier Hydroxyle wurde durch die Bildung eines Doppelurethans mit Phenylcyanat dargethan und die Constitution durch Ueberführung in das bisher synthetisch nicht dargestellte Hydrocumaron sichergestellt. Diese verläuft glatt und leicht, wenn man den Phenolalkohol mit Bromwasserstoff behandelt und aus dem gebildeten Bromid durch Natronlauge Bromwasserstoff abspaltet:



Die Eigenschaften des durch Hydrirung aus Cumaron erhältlichen Hydrocumarons [1]) wurden alle bestätigt. Der niedriger siedende Antheil der Phenole ist unter gewöhnlichem Drucke nicht unzersetzt destillirbar, sondern liefert fortwährend hochsiedende Producte, was auf ungesättigte Verbindungen schliessen lässt. Bisher ist es uns aber nicht gelungen, mit Sicherheit die Anwesenheit des vermutheten *o*-Oxystyrols oder *o*-Oxyphenylacetylens darzuthun, deren Bildung aus dem obigen Oxyphenylacetaldehyd denkbar wäre:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CH{:}CH.OH\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}OH\\C{:}CH\end{cases} + H_2O$$

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\C{:}CH\end{cases} + H_2 = C_6H_4\begin{cases}OH\\CH{:}CH_2\end{cases}.$$

Auch *o*-Aethylphenol haben wir noch nicht auffinden können, doch werden die Untersuchungen darüber fortgesetzt, ebenso wie die über den hochsiedenden Antheil.

Was die alkaliunlöslichen Producte anlangt, so verhält sich der eine einigermaassen constant siedende Antheil vom Sdp. 125—128° (bei 20 mm) gegen Permanganat wie eine ungesättigte Verbindung, indem dessen Lösung augenblicklich entfärbt wird. Der andere Bestandtheil ist ein Phenoläther, denn beim Erhitzen mit starker Salzsäure wird Chloräthyl gebildet, wie an der Grünfärbung des verbrennenden, unter starkem Druck entweichenden Gases erkannt wurde. Trotzdem haben die Analysen die hiernach vorauszusehenden Formeln bisher nicht bestätigt. Die Bildung eines Phenoläthers bei Gegenwart von Alkohol und Aetzkali ist ein weiterer Beweis dafür, dass unter gewissen Umständen auch Alkylirungen ohne Halogenalkyl vor sich gehen können. Die erste Thatsache in dieser Richtung hat der Eine von uns mit K. P. Grälert durch die Beobachtung erbracht, dass das 1-Chlorcumaron mit alkoholischem Kali unter Umständen die Aethyl-*o*-Oxyphenylessigsäure, $C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\CH_2.COOH\end{cases}$, bildet [2]).

Experimenteller Theil.

In einem kupfernen Autoclaven von 150 ccm Inhalt wurden jedesmal 5 g Cumaron mit 10 g Kali und 20 g Alkohol 24 Stdn. auf ca. 200° erhitzt. Die Producte mehrerer Versuche werden immer gemeinsam verarbeitet. Der trübe Autoclaveninhalt, der grüne Fluorescenz besass und stets einen eigenthümlichen intensiven Geruch zeigte — denselben wie bei der Aufspaltung des Chlor- oder Brom-Cumarons mit Kali —, wurde mit viel Wasser versetzt, wobei starke Trübung auftrat, und dann wiederholt (7—8 Mal) ausgeäthert. (Aetherrückstand = A). Die alkalische Flüssigkeit wurde mit starker Salzsäure

[1]) Diese Berichte 25, 2409 [1892]. [2]) Ann. d. Chem. 313, 82 [1900].

angesäuert und wieder ausgeäthert. Dieser Aetherrückstand gab an Bicarbonat eine Säure ab, die sich später als *o*-Oxyphenylessigsäure vom Schmp. 145° erwies und alle Reactionen dieser zeigte. Das nicht in Soda oder Bicarbonat Lösliche — aus 30 g Cumaron 19.2 g — besass phenolähnlichen Geruch und reagirte mit Eisenchlorid unter Blaufärbung. Bei der Destillation im Vacuum bei 25 mm Druck wurden folgende Fractionen erhalten:

I. 100—160° = 1.8 g
II. 185—200° = 6.4 g
III. 200—280° = 4.6 g.

Oberhalb 280° trat Zersetzung ein, und im Kolben hinterblieb ein braungefärbter Rückstand. Als die erste Fraction unter gewöhnlichem Drucke destillirt wurde, zeigte sich, dass nur wenige Tropfen bei 175—200° übergingen und der Rückstand — ein dickes, fast unbewegliches, hellgelbes Oel — im Vacuum erst wieder oberhalb 230° siedete. Die später nur im Vacuum destillirte und dann meist schon von 92—95° siedende, gereinigte, erste Fraction lieferte mit Phenylcyanat ein Urethan vom Schmp. 134°.

Die Fraction II ergab nach wiederholtem Destilliren einen constanten Siedepunkt von 168—169° bei 12 mm Druck.

Fraction III bildet ein hell- bis dunkel-braunes, nur in der Hitze bewegliches Oel von schwachem Geruch, das bei wiederholtem Destilliren keinen constanten Siedepunkt ergab, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure sich nicht veränderte und keine Reductionswirkung auf Silberlösung zeigte.

o-Oxyphenyl-äthylalkohol, $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH_2.CH_2.OH\end{matrix}$

Die Fraction II, die bei 18 mm Druck den constanten Siedepunkt von 177—178°, bei 12 mm den von 168—169° zeigte, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_8H_{10}O_2$. Ber. C 69.5, H 7.2.
Gef. » 69.2. » 7.1.

Da anfangs das Acetal des Oxyphenylacetaldehyds vermuthet wurde, so wurde eine Probe des Oels mit verdünnter Schwefelsäure einige Zeit gekocht und dann mit Fehling's Lösung und ammoniakalischer Silberlösung geprüft. Erstere zeigte keine Veränderung, Letztere lieferte sofort eine Abscheidung von metallischem Silber und nach längerem Stehen eine intensive Blaufärbung, eine Reaction, die, wie sich aber gleich herausstellte, nur der Bildung eines Indophenols zuzuschreiben ist, denn die Substanz gab, direct mit Chlorkalk und Ammoniak erhitzt, dieselbe Blaufärbung, die auf Zusatz von Säuren in Roth überging. Mit Eisenchlorid entsteht noch in starker Verdünnung eine schöne Blaufärbung.

Der Phenolalkohol bildet ein dickes, fast farbloses Oel ohne ausgesprochenen Geruch: sein spec. Gewicht ist = 1.1531 bei 18°, der Brechungsindex ist = 1.5575 bei 18°, die Molekularrefraction = 38.5 (Ber. 38.47), Sdp. = 168 — 169° bei 12 mm, 177 — 178° bei 18 mm Druck. In kaltem Wasser ist der Körper kaum löslich, merklich in heissem. Besonders auffallend ist, dass das Natriumsalz in Natronlauge sehr schwer und in Wasser ziemlich schwer löslich ist.

Urethan. Erhitzt man 1.4 g des Phenolalkohols mit 1.2 g Phenylcyanat im zugeschmolzenen Rohre 5 Stunden lang auf 100°, so erhält man eine glasige Masse, die aus verdünntem heissem Eisessig krystallisirt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zeigen die Krystalle den constanten Schmp. 116 — 117° und bilden weisse glänzende Blättchen.

$C_{15}H_{15}O_3N$. Ber. C 70.0, H 5.8, N 5.4.
Gef. » 69.8, » 5.9, » 5.7.

Doppelurethan, $C_6H_4<^{O.CO.NH.C_6H_5}_{CH_2.CH_2.O.CO.NH.C_6H_5}$.

Erhitzt man 1 g des Phenolalkohols mit 1.7 g Phenylcyanat, wie oben, so giebt die erhaltene glasige Masse nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Eisessig und verdünntem Alkohol filzige, glänzende, weisse Nadeln vom constanten Schmp. 130°, bei deren Analyse nur die Stickstoffbestimmung ausschlaggebend sein konnte.

$C_{22}H_{20}O_4N_2$. Ber. N 7.5. Gef. N 7.4.

Hydrocumaron, $C_6H_4<^{O\ \ CH}_{\ \ CH_2}$.

Löst man 2 g des Phenolalkohols in 8 g absolutem Alkohol, dem 2 g Chlorzink zugesetzt sind, und leitet den aus 25 g Benzol und 12 — 15 ccm Brom entwickelten und sorgfältig getrockneten Bromwasserstoff ohne Erwärmen ein, so geht der Alkohol bald in das Bromid, $C_6H_4<^{OH}_{CH_2.CH_2.Br}$, über. Die gelbliche Flüssigkeit wurde verschlossen 48 Stunden sich selbst überlassen, dann auf dem Wasserbade von Alkohol und Bromwasserstoff befreit und schliesslich mit Wasser geschüttelt, um die letzten Spuren des Bromwasserstoffs und das Chlorzink zu entfernen. Das Bromid lässt sich im Vacuum nicht ohne Zersetzung destilliren. Schüttelt man es mit Wasser an und setzt Natronlauge hinzu, so tritt im ersten Augenblick Lösung und dann sofort Abscheidung eines Oeles ein, das einen charakteristischen, von den vorherigen Verbindungen gänzlich verschiedenen Geruch aufweist. Zur Beendigung der Reaction wird gelinde erwärmt und dann das ausgeätherte, getrocknete Oel der Destillation unterworfen: Die

bromfreie, bei 189 — 190° siedende Verbindung wird durch concentrirte Schwefelsäure nicht verharzt, ihre Lösung darin wird durch eine Spur Eisenchlorid intensiv dunkelorangeroth gefärbt, während die von Alexander[1]) beobachtete Violettfärbung sehr schön auftritt, wenn man eine Spur des Oels mit Wasser anschüttelt, dem etwas Eisenchlorid zugesetzt wird, und dann concentrirte Schwefelsäure hinzufügt.

C_8H_8O. Ber. C 80.0, H 6.7.
Gef. » 79.8, » 6.7.

Es liegt also Hydrocumaron vor.

Aethoxyphenyl-äthylalkohol.

Die Verbindung wurde dargestellt, um über das Bromid zum *o*-Aethoxystyrol zu gelangen, doch wurde das Ziel noch nicht erreicht, weil die Bromirung sich vorläufig nicht vollständig durchführen liess. Man löst 1 g Natrium in 60 g absolutem Alkohol, setzt 6 g Phenolalkohol und 8 g Jodäthyl hinzu, und kocht am Rückflusskühler 4 Stunden, bis zur neutralen Reaction. Es werden erhalten 6.1 g Oel, das unter 14 mm Druck bei 136—137° siedet und einen lauchartigen, schwachen Geruch besitzt. Ausbeute 86 pCt. der Theorie.

$C_{10}H_{14}O_2$. Ber. C 72.3, H 8.4.
Gef. » 72.2, » 8.4.

Das zugehörige Urethan, $C_6H_4<^{O\,C_2H_5}_{CH_2.CH_2.O.CO.NH.C_6H_5}$, wird aus verdünntem Eisessig und dann aus verdünntem Methylalkohol in weissen, glänzenden Schuppen vom Schmp. 66° erhalten.

$C_{17}H_{19}O_3N$. Ber. N 4.9. Gef. N 5.3.

Oxydirt man mit Permanganat in alkalischer Lösung, so entsteht in kleiner Menge Aethoxysalicylsäure, die mit concentrirter Salzsäure entäthylirt wurde und dann an ihren Reactionen als Salicylsäure erkannt wurde.

Der anfangs genannte Aetherrückstand A enthält die alkaliunlöslichen Bestandtheile, vorwiegend unverändertes Cumaron, neben einem eigenartig stark riechenden Körper und in geringer Menge einen bei 20 mm Druck von 125—128° siedenden, sowie und einen noch höher übergehenden Antheil, der Permanganatlösung momentan entfärbt, dessen Analysen aber auf einen Kohlenwasserstoff hindeuten. Sowie genügend Material vorliegt, soll die Untersuchung dieser Körper in Angriff genommen werden.

Rostock, Mai 1901.

[1]) Diese Berichte 25, 2409 [1892].

278. R. Stoermer und B. Kahlert: Entalkylirung von Phenoläthern mit alkoholischem Kali.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 30. Mai 1901.)

Im Anschluss an die in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Versuche über die Aufspaltung des Cumarons mit alkoholischem Kali haben wir einige Versuche angestellt, ob nicht auch die einfachen Phenoläther in der gleichen Weise zerlegt werden könnten, obwohl nach einer Mittheilung von L. Bouveault[1]) dies nicht der Fall sein sollte. Bouveault giebt an, dass alkoholisches Kali auf Anisol und Phenetol ohne Einwirkung sei, dass dagegen die Aether mehrwerthiger Phenole, wie Veratrol, partiell durch dieses Mittel verseift würden. Unsere Ergebnisse stehen im Widerspruch mit den ersteren Angaben dieses Forschers, und es scheint, dass es nur genügend langer Einwirkung und hoher Temperatur bedarf, um die Phenoläther zu entalkyliren, denn sowohl Anisol wie Phenetol werden bei 15-stündigem Erhitzen mit der doppelten Menge Kali und der vierfachen Menge Alkohol auf 180—200° in Phenol übergeführt. Beim Phenetol wurden 20 pCt. des angewandten Materials (75 pCt. des überhaupt in Reaction getretenen Phenetols), beim Anisol 11.6 pCt. des angewandten Anisols an Phenol erhalten, das durch seinen Schmelzpunkt, sowie den seiner Benzoylverbindung (70—71°) und die Violetfärbung mit Eisenchlorid erkannt wurde. Die Methode dürfte sich besonders für solche Phenoläther eignen, die gegen Säuren empfindlich sind. In der That haben wir aus Anethol unter den gleichen Bedingungen das Anol in ganz guter Ausbeute erhalten, das schon vor längerer Zeit von Ladenburg[2]) daraus durch Schmelzen mit Aetzkali gewonnen war. Die Krystalle zeigten den Schmp. 81° (statt 93°) und die auch schon von Ladenburg beobachtete Eigenschaft, sich an der Luft rasch zu verändern. Der Körper soll genauer untersucht werden.

Rostock, im Mai 1901.

---

[1]) Bull. Soc. Chim. [3] **19**, 75—77 [1898].

[2]) Ann. Spl. VIII, 88 [1872].

279. K. Scheid: Einige Abkömmlinge des β-Chlornaphtalins.

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Beim directen Nitriren der Chlornaphtaline übt zweifellos das Chloratom einen richtenden Einfluss auf die neu eintretenden Substituenten aus. Umgekehrt ist aber auch zu erwarten, dass in den so entstandenen Nitro-Chlornaphtalinen das Chlor in seiner Bindungsfestigkeit gelockert werde. Wissenschaftliche Untersuchungen sind hierüber noch nicht bekannt geworden; wohl aber haben in den letzten Jahren Verfahren Eingang in die Technik gefunden, welche auf der leichten Substituirbarkeit des Chlors im nitrirten Chlornaphtalin beruhen. Das Patent[1]) der Fabrik Elektron in Griesheim gehört hierher, wonach im 1.4-Nitrochlornaphtalin das Chlor leicht durch die Amido- bezw. Alkylamido-Gruppe ersetzt werden kann, wenn man es mit Ammoniak oder Alkylaminen erhitzt. Entsprechende Versuche mit dem β-Chlornaphtalin sind bis jetzt noch nicht bekannt.

Das β-Chlornaphtalin erhält man in einer Ausbeute von 90—95 pCt. der Theorie aus dem β-Naphtylamin. Da hierüber mehrfach ganz entgegengesetzte Ansichten geäussert worden sind[2]) und erst kürzlich wieder[3]) ein Recept zum Diazotiren des β-Naphtylamins veröffentlicht worden ist, welches sich für den vorliegenden Zweck als unbrauchbar erweist, so mag hier kurz die von mir befolgte Arbeitsmethode bekannt gegeben werden. Das Amin (70 g) wird unter Zusatz der berechneten Menge Salzsäure (20 g oder 42 ccm einer 39-procentigen Säure) in heissem Wasser (700 g) aufgelöst und unter fortwährendem Schütteln schnell wieder abgekühlt. Alsdann wird ein grosser Ueberschuss von Salzsäure (100—150 g, entsprechend 200—300 ccm) zugesetzt und wiederum gründlich geschüttelt. Ohne jede Kühlung, aber unter fortwährendem kräftigem Rühren mit der Turbine wird alsdann die berechnete Menge einer 10-procentigen Natriumnitritlösung tropfenweise zugesetzt, bis die Jodstärkereaction eintritt. Die Temperatur stieg in einem Fall bei den angegebenen Mengenverhältnissen von 12° auf 25°; am Ende der Reaction war nur noch wenig mehr als 1 g eines rothbraunen Schlammes in der Flüssigkeit, welcher abfiltrirt werden konnte, während die Gesammtausbeute an β-Chlornaphtalin 85 pCt. betrug. In einem anderen Fall wurde bei 20° zu arbeiten angefangen, und die Temperatur stieg auf 31°; die Ausbeute betrug hierbei nur etwa 60 pCt. Unter 0° ist die Ausbeute noch wesentlich niedriger. Das Temperaturoptimum dürfte

[1]) D. R. P. 117006.
[2]) Armstrong und Wynne, diese Berichte 27, 80 [1894] (Ref.).
[3]) Bülow und Schlesinger, diese Berichte 33, 3366 [1900].

ungefähr bei 15° liegen. Die Diazoflüssigkeit wird nunmehr auf dem Wasserbade in eine heisse Lösung von 8—10 g Kupferchlorür in Salzsäure allmählich eingetragen und das Reactionsproduct mit Dampf abdestillirt. Das im Kühler erstarrende β-Chlornaphtalin zeigt schon beinahe den richtigen Schmelzpunkt und kann ohne Weiteres nitrirt werden.

Löst man das β-Chlornaphtalin in Eisessig auf und versetzt die Lösung mit 1 Mol.-Gew. starker Salpetersäure in der Kälte, so erhält man nach Armstrong und Wynne[1]) das 2.8-Chlornitronaphtalin. Dasselbe besitzt den Schmp. 110° (nach Armstrong und Wynne 116°). Durch Ammoniak oder Anilin wird es nicht verändert, auch nicht beim Erhitzen im Rohr auf 140°. Neben ihm bilden sich aber noch andere Nitroproducte, die sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht auflösen und sich aus verdünnten Lösungen nicht, aus concentrirten als allmählich erstarrendes Oel oder feiner Wandbelag abscheiden. Offenbar ist dieses Oel ein Gemisch. Die Stickstoffbestimmungen mehrerer Proben ergaben verschiedene Resultate, welche auf ein Gemenge von Mononitro-, Dinitro- und Trinitro-Chlornaphtalin schliessen lassen. Wird dieses Gemisch mit alkoholischem Ammoniak übergossen, so färbt sich die Flüssigkeit sofort blutroth; nach dem Erhitzen auf 130° im zugeschmolzenen Rohr ist die Flüssigkeit dunkelbraun, und wenige gelbe Klümpchen sind in ihr vertheilt. Der Alkohol wird verjagt und der Rückstand, nachdem mit kaltem Wasser eine grosse Menge Salmiak ausgelaugt wurde, wieder in Alkohol aufgenommen. Es scheidet sich beim langsamen Verdunsten ein feines, gelbes Krystallpulver ab, in welchem sich auch ganz vereinzelt dunkelrothe Körnchen erkennen lassen. Ein einheitliches Product konnte auch hieraus nicht isolirt werden. Mit Essigsäureanhydrid bildet sich keine Acetylverbindung. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, wird das Gemenge grauweiss und löst sich langsam darin auf. Durch Wasserzusatz wird aber das Salz sofort wieder zerlegt. Diese Unbeständigkeit, sowie die Unfähigkeit, ein Acetylproduct zu bilden, lassen den Schluss zu, dass einfach oder mehrfach nitrirte Naphtylamine vorliegen, in welchen die Amidogruppe ihren basischen Charakter vollkommen verloren hat. Dies ist am einfachsten zu erklären mit der Annahme, dass eine Nitrogruppe orthoständig zur Amidogruppe steht. Aus Gründen, die erst aus dem Folgenden hervorgehen, ist mit Nothwendigkeit anzunehmen, dass die Stellung 1 des Naphtalinrings durch die Nitrogruppe besetzt ist.

Wird das β-Chlornaphtalin mit der doppelten bis dreifachen Menge der Theorie an starker Salpetersäure übergossen und die Re-

[1]) Diese Berichte 24, 704 [1891] (Ref.).

action durch Wasserkühlung etwas gemässigt, so bildet sich, namentlich wenn man noch einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, ein Dinitrochlornaphtalin. Das gleiche Product erhält man in etwas besserer Ausbeute, wenn man das Chlornaphtalin mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dicken Brei verreibt und unter guter Kühlung allmählich mit der Salpetersäure vermischt. Auch hier ist kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade zu empfehlen. Auch wenn in Eisessiglösung nitrirt und auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt wird, bildet sich dieses Dinitroproduct. Das Nitrirgemisch wird wie gewöhnlich in Wasser entleert. Hat die Salpetersäure nicht lange genug eingewirkt oder ist die Mischung zu heiss geworden, so erstarrt die Masse im Wasser erst ganz allmählich. Beim Umkrystallisiren zeigen sich dann ölige Producte ähnlich den oben beschriebenen. Sicher sind sie zum Theil identisch mit jenen.

Das ganz reine Dinitrochlornaphtalin ist in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich, etwas leichter in Eisessig, noch leichter in Aceton. Aus Alkohol bildet es kurze, hellgelbe Nadeln, die scharf bei 174° schmelzen.

0.2117 g Sbst.: 0.1181 g AgCl (nach Carius).

$C_{10}H_5O_4N_2Cl$. Ber. Cl 14.03. Gef. Cl 13.79.

Das Chloratom ist ausserordentlich leicht ersetzbar. Wird das Dinitrochlornaphtalin mit alkoholischem oder wässrigem Ammoniak übergossen, so färbt es sich sofort hellroth, um nach einigem Stehen schon bei gewöhnlicher Temperatur in das gelbbraune Amid überzugehen. Im zugeschmolzenen Rohr 2 Stdn. mit alkoholischem Ammoniak auf 140° erhitzt, liefert es quantitativ das Dinitronaphtylamin in dünnen dunkelgelben Nadeln, die unscharf bei 218° schmelzen. Sie sind mit tiefgelber Farbe löslich in heissem Weingeist, Eisessig und Aceton, nur wenig in siedendem Wasser. Mit warmer concentrirter Schwefelsäure werden sie gelbgrau und lösen sich darin auf; Wasser fällt sie wieder aus. Essigsäureanhydrid bildet keine Acetylverbindung.

0.2132 g Sbst.: 34.1 ccm N (12°, 737 mm).

$C_{10}H_7O_4N_3$. Ber. N 18.06. Gef. N 18.39.

Anilin wirkt in der Wärme ebenso energisch ein wie Ammoniak. Am einfachsten lässt sich das Phenyl-dinitronaphtylamin darstellen, wenn man in die heisse Lösung des Dinitrochlornaphtalins das Anilin im Ueberschuss hineingiesst. Beim Erkalten scheidet es sich dann in feinen gelben Nadeln aus. In ähnlicher Weise reagiren α- und β-Naphtylamin. Auch wässrige Kalilauge ersetzt bei längerem Kochen das Chlor unter gleichzeitiger Bildung von zahlreichen harzigen Producten. Alkoholische Kalilauge wirkt schnell ein, doch ist hierbei die Ausbeute sehr gering. Es scheint, als wirkte hier die

Lauge auch auf die Nitrogruppe ein; doch sind die Versuche hierüber nicht weiter verfolgt worden. Behandelt man das Dinitrochlornaphtalin mit Phenylendiamin, indem man beide Verbindungen zusammenschmilzt, so zersetzt sich das Gemenge plötzlich unter starker Rauchentwickelung, und es hinterbleibt eine poröse Schlacke. Hier liegt vermuthlich ein Oxydationsvorgang vor.

Da Dinitro-β-chlornaphtaline bis jetzt in der Litteratur nicht beschrieben sind, wurde versucht, über das Dinitronaphtylamin zu einem bekannten Dinitronaphtalin zu gelangen. Es wurde hierbei in verschiedener Weise zu diazotiren versucht. Das Amin wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und dann unter Kühlung auf -8^0 entweder gasförmiges Salpetrigsäuregas (erhalten aus Nitrit und Schwefelsäure) oder festes Natriumnitrit langsam eingetragen.

Die Diazotirung trat zwar ein, aber nur unvollkommen. Beim Umkochen mit vielem Alkohol entstand stets nur ein Nitronaphtalindiazoxyd, das bei 157^0 verpuffte und alle Eigenschaften zeigte, welche das von Gäss[1]) aus 1.6-Dinitronaphtylamin stets beim Diazotiren erhaltene Product besitzt. Ein Vergleich mit dem von Hrn. Dr. Gäss liebenswürdigst zur Verfügung gestellten Präparat liess äusserlich keinen Unterschied erkennen. Der Explosionspunkt des Gäss'schen Nitronaphtalindiazoxyds liegt allerdings um einige Grade niedriger; doch schwankt derselbe in ziemlich weiten Grenzen, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. Hr. Professor Kehrmann hatte die Freundlichkeit, brieflich das Verfahren mitzutheilen, nach welchem es ihm gelungen war, das 1.6-Dinitronaphtalin zu erhalten[2]). Seine Vorschrift unterscheidet sich von dem beschriebenen Verfahren dadurch, dass statt des festen Nitrits eine concentrirte Lösung verwendet wird. Als die concentrirt-schwefelsaure Lösung nur mit Eiswasser gekühlt wurde, gelang es in der That, den grössten Theil des angewandten Amins in die Diazoverbindung überzuführen. Beim Umkochen mit einem grossen Ueberschuss von starkem Alkohol entstand jedoch jeweils auch hier ausschliesslich das Nitronaphtalindiazoxyd. Reines, aus 1.6-Dinitro-β-naphtoläther dargestelltes 1.6-Dinitro-β-naphtylamin lieferte hierbei ebenfalls nur das Diazoxyd vom Explosionspunkt 150—157^0. Die Bildung des Diazoxyds ist nur möglich, wenn eine Nitrogruppe sich orthoständig zur Amidogruppe befindet. Damit ist zugleich die schwierige Diazotirbarkeit und Unbeständigkeit der Salze erklärt. Die zweite Nitrogruppe befindet sich im anderen Kern. Bewiesen wird dies dadurch, dass beim Oxydiren des Dinitrochlornaphtalins mit alkalischem Permanganat in geringer

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 43, 33; diese Berichte 27, 2213 [1894].
[2]) Diese Berichte 31, 2419 [1898].

Menge eine chlorfreie Nitrophtalsäure erhalten wird, die sich durch ihre auffallend grosse Löslichkeit in Wasser und Alkohol auszeichnet.

Die Stellung der anderen Nitrogruppe ist durch diese Arbeit nicht näher festgelegt. Wahrscheinlich ist die Stellung 6 auf Grund des durchaus gleichen Aussehens und Verhaltens des vorliegenden Dinitronaphtylamins und des 1.6-Dinitronaphtylamins von Gäss, wenn auch im Schmelzpunkt keine Uebereinstimmung zu erreichen war.

Unter etwas abgeänderten Versuchsbedingungen erhält man aus dem β-Chlornaphtalin ein anderes Dinitroproduct. Man verreibt das Chlornaphtalin mit concentrirter Schwefelsäure und trägt, ohne um Kühlung besorgt zu sein, 2 Mol.-Gew. starker Salpetersäure in die Flüssigkeit ein. Alsdann erwärmt man noch 8—10 Stunden auf dem Wasserbade. Das Reactionsproduct wird beim Eingiessen in Wasser zunächst breiig und erstarrt nach einigen Minuten zu einer braungelben körnigen Masse. Nachdem sie mehrfach mit Sodalösung und Wasser ausgelaugt ist, wird sie mit wenig Weingeist nochmals ausgekocht. Der hierbei verbleibende Rückstand wird aus viel Weingeist oder besser aus Eisessig umkrystallisirt. In ganz reinem Zustande stellt er sodann blassgelbe, sehr dünne, glanzlose Krystallnadeln dar, welche bei 175° schmelzen. Die Löslichkeit ist etwas grösser, als die des isomeren Dinitrochlornaphtalins. Mit Ammoniak setzt er sich in alkoholischer Lösung bei 130° sehr leicht um und liefert ein braunes, bläulich fluorescirendes, in breiten tafelähnlichen Prismen krystallisirendes Dinitronaphtylamin vom Schmp. 222°. Das Amin ist äusserst schwer in siedendem Wasser, etwas leichter in heissem Alkohol löslich.

0.2157 g Sbst.: 35.6 ccm N (14°, 734 mm).

$C_{10}H_7O_4N_3$. Ber. N 18.06. Gef. N 18.74.

Das Amin bildet mit concentrirter Schwefelsäure ein weisses Salz, das durch Wasser wieder zerlegt wird. Wird es mit concentrirter Schwefelsäure fein verrieben und in einer Kältemischung bei 0° bis 7° festes Natriumnitrit in grossem Ueberschuss eingetragen, so wird das Amin sehr gut diazotirt; beim Umkochen mit Alkohol und nachherigen Entfärben mit Thierkohle entsteht leicht in grossen sechsseitigen Tafeln das 1.8-Dinitronaphtalin vom Schmelzpunkt 168°. Schwierigkeiten sind hierbei gar keine zu bemerken, im vollsten Gegensatz zu dem isomeren Dinitronaphtylamin.

Um einen Stellungsnachweis für die beiden Nitrogruppen des vermeintlichen 1.6-Dinitroproductes zu führen, wurde u. a. versucht, im 1.6- und im 1.8-Dinitro-β-Naphtoläther die Oxäthylgruppe mittelst Phorphorpentachlorid durch Chlor zu ersetzen.

Weder im einen noch im anderen Fall jedoch wirkt der Chlorphosphor in der gewünschten Weise ein. Eigenthümlich ist es, dass das 1.8-Dinitrochlornaphtalin nicht gleichzeitig, sondern etwas später

sich bildet als das andere Product. Wenn die Temperatur höher gestiegen ist, übt die Schwefelsäure einen richtenden Einfluss aus, ohne selbst in die Verbindung einzutreten.

Neben den Dinitrochlornapthalinen bildet sich stets ein Trinitroderivat.

Man gewinnt es am leichtesten, wenn man die heissen alkoholischen Auszüge des 1.8-Dinitrochlornaphtalins krystallisiren lässt. Dann muss man vielmals umkrystallisiren, um einen constanten Schmelzpunkt zu erhalten. Durch ganz geringe Beimengungen wird er ausserordentlich herabgedrückt. Ein Product, das nach der fünften Krystallisation aus Eisessig bei 75° schmolz, verflüssigte sich nach der zwölften unscharf bei 145°. Auch die Löslichkeit nimmt mit zunehmender Reinheit ziemlich stark ab. Für die erste der nachstehenden Analysen wurde das Trinitrochlornaphtalin sechs Mal, für die zweite zehn Mal umkrystallisirt.

0.2048 g Sbst.: 23.8 ccm N (7°, 747,5 mm). — 0.2065 g Sbst.: 26 ccm N (13.5°, 741.5 mm).

$C_{10}H_4O_6N_3Cl$. Ber. N 14.16. Gef. N 13.87, 14.48.

Hinsichtlich der Structur ist nicht zu zweifeln, dass das Trinitroderivat das 1.6.8-Trinitro-2-Chlornaphtalin ist. Ein exacter Beweis steht noch aus.

Das Chloratom ist auch hier sehr reactionsfähig, indem es sich gegen Ammoniak und Amine leicht austauscht. Untersuchungen hierüber sind noch im Gang.

Herr Dr. Gäss, welcher mich mit seinen Erfahrungen über das vorstehende Arbeitsgebiet, sowie mit Material aus seiner eigenen Präparatensammlung jeder Zeit unterstützte, sage ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

Freiburg i. B., Laboratorium der Oberrealschule.

280. Richard Willstätter und Charles Hollander: Synthese der Ecgoninsäure.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Die Ecgoninsäure, welche C. Liebermann[1]) bei der Oxydation von Ecgonin, sowie von Tropin als Nebenproduct der Tropinsäure auffand, bedeutete bis in die letzte Zeit wohl den einzigen, noch gänzlich dunklen Punkt in der Tropingruppe. Vor Kurzem erkannten

[1]) Diese Berichte 23, 2518 [1890] und 24, 606 [1891].

R. Willstätter und A. Bode[1]) diese Verbindung als *N*-Methylpyrrolidon-α-essigsäure, und diese Auffassung hat nun durch die Synthese der racemischen Ecgoninsäure Bestätigung gefunden. Damit ist auch zum ersten Male ein directer Beweis erbracht für die Existenz des Pyrrolidinringes im Tropin und Ecgonin.

Die $\Delta^{\beta,\gamma}$-Hydromuconsäure verbindet sich mit Bromwasserstoff beim Erhitzen mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure im Rohr zu β-Bromadipinsäure, welche in Wasser ziemlich schwer lösliche Prismen vom Schmp. 147° bildet.

Diese Bromadipinsäure reagirt leicht mit Methylamin, und liefert beim Erwärmen mit einer trocknen Lösung von Methylamin in Benzol im Einschlussrohr glatt und in beinahe quantitativer Ausbeute Ecgoninsäure, deren Bildung durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht wird:

I. $$HOOC.CH_2.CHBr.CH_2.CH_2.COOH + 2NH_2.CH_3 = HOOC.CH_2.\underset{\displaystyle NH(CH_3)}{CH}.CH_2.CH_2.COOH + NH_2.CH_3, HBr.$$

II. $$HOOC.CH_2.\underset{\displaystyle NH(CH_3)}{CH}.CH_2.CH_2.COOH = H_2O + HOOC.CH_2.HC\!<\!\begin{matrix}N.CH_3\\ CO\end{matrix}\!>\!\begin{matrix}H_2C\\ CH_2\end{matrix}$$

Die synthetische Ecgoninsäure bildet nach dem Umkrystallisiren aus Aceton und aus Essigester farblose Krystallnadeln vom Schmp. 93—94° und zeigt bei directem Vergleich und bei der Untersuchung der Salze vollkommene Uebereinstimmung mit der aus Tropin erhaltenen *r*-Ecgoninsäure.

Das Silbersalz stellt in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche Nädelchen dar, die sich bei 240° zersetzen. Weit charakteristischer ist das noch nicht beschriebene Kupfersalz der Säure, welches sich in Wasser sehr leicht löst und aus der Lösung auf Zusatz von Aceton in schönen smaragdgrünen Prismen krystallisirt.

Ausführlicher soll demnächst über diese Untersuchung an anderer Stelle berichtet werden.

[1]) Diese Berichte 34, 519 [1901].

281. L. Tschugaeff: Ueber Triboluminiscenz[1]).

[Kurze Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Bakteriologischen Instituts der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 8. Juni 1901.)

Als »Triboluminiscenz« bezeichnet man, dem Vorschlage Wiedemann's[2]) folgend, die merkwürdige Eigenschaft einiger krystallinischer Substanzen, beim Zerreiben, Zerstossen etc. ein eigenthümliches Phosphorescenzlicht zu erzeugen. Diese Eigenschaft, welche für manche Körper, so z. B. für Kandiszucker, für Weinsäure und Urannitrat seit geraumer Zeit bekannt geworden ist, war bis jetzt noch nicht Gegenstand eingehender und systematischer Studien gewesen. Auch sind weder die Ursachen, noch die näheren Bedingungen, unter welchen diese Leuchterscheinung zu Stande kommt, einigermaassen genau ermittelt worden.

Durch meine seit einigen Jahren fortgesetzten Studien über physiologische Phosphorescenz[3]), sowie auch durch manche andere Ueberlegungen sah ich mich veranlasst, den Gegenstand etwas näher ins Auge zu fassen, und zwar namentlich in der Absicht nachzuprüfen, ob nicht irgend welche Beziehungen der Triboluminiscenz mit der Zusammensetzung resp. Constitution chemischer Verbindungen existiren. Im Laufe meiner Untersuchung kam ich zur Ueberzeugung, dass solche Beziehungen in der That vorhanden sind, wenngleich sie auch ziemlich verwickelter Natur und nicht gerade leicht fassbar erscheinen.

Ueber die vorläufig in dieser Richtung erhaltenen Resultate erlaube ich mir, an dieser Stelle kurz zu berichten.

Meine Versuche wurden in der Regel so ausgeführt, dass ich die betreffende Substanz in möglichst deutlich krystallisirtem Zustande vorsichtigem Zerdrücken resp. Zerreiben (am besten in einem sorgfältig gereinigten Glasmörser) unterwarf. Zur Erzielung brauchbarer Resultate ist es durchaus erforderlich, alle Beobachtungen in einem absolut dunklen Raume (z. B. in einer Dunkelkammer) vorzunehmen, und nicht eher zu Werke zu gehen, als bis die Augen durch etwa 15—20 Minuten langes Verweilen im Dunklen die nothwendige Lichtempfindlichkeit erhalten haben.

Am zweckmässigsten stellt man jedesmal mit einer Substanz von bekanntem Triboluminiscenzvermögen, z. B. mit Weinsäure oder oxalsaurem Ammonium, einen Controllversuch an. Lässt sich von der ersteren Verbindung beim Zerreiben ein ganz helles und von der zweiten ein eben deutliches Leuchten wahrnehmen, so ist die erforderliche Empfindlichkeit der Augen erzielt.

---

[1]) Vorgetragen in der Sitzung der Naturforschergesellschaft zu Moskau am 14. December 1900. [2]) Wiedemann's Annalen der Physik 34, 446 [1888].

[3]) Russisches Archiv der Pathologie u. Bakteriologie etc. Bd. X, 552 [1900].

Da verschiedene Verbindungen in Bezug auf die Intensität des von ihnen entwickelten Triboluminiscenzlichtes recht erhebliche Unterschiede aufweisen, so ist es von Interesse, den Grad der Triboluminiscenz für jeden Körper bestimmen zu können. An genaue photometrische Messungen ist hier natürlich kaum zu denken. Vielmehr sind wir auf qualitative Schätzungsmethoden angewiesen. Es erscheint wohl am zweckmässigsten, dem Vorgange der Mineralogen folgend, eine aus mehreren Substanzen von bekanntem Triboluminiscenzvermögen bestehende willkürliche Skala zu gebrauchen, mit deren Hülfe es leicht möglich ist, für jede beliebige Verbindung ihren ungefähren Triboluminiscenzwerth zu ermitteln.

Als Vergleichssubstanzen möchte ich hier folgende, leicht zugängliche und gut definirte Körper vorschlagen:

Urannitrat . . . entsprechend der Triboluminiscenz des 1. Grades.
Weinsäure . . . » » » » 2. »
Oxalsaures Ammonium » » » » 3. »

Substanzen, welche noch schwächer leuchten als oxalsaures Ammonium, zeigen die Triboluminiscenz des 4. Grades.

In oben angegebener Weise sind von mir gegen 500 organische und anorganische Substanzen untersucht worden. Die nachstehende Tabelle enthält eine Zusammenstellung sämmtlicher Verbindungen, bei welchen die Erscheinung der Triboluminiscenz nachgewiesen werden konnte.

Substanzen, welche sich bei meinen Versuchen als unwirksam erwiesen, sind, der Kürze wegen, in die Tabelle nicht aufgenommen.

Die mit Sternchen bezeichneten Substanzen sind auf ihr Triboluminiscenzvermögen bereits von anderen Forschern untersucht worden.

A. Anorganische Verbindungen.

*Urannitrat $UO_2(NO_3)_2$ [1]	Baryumnitrat
*Kaliumsulfat [2]	Ammoniumfluorid
Quecksilbercyanid	Baryumplatincyanür

B. Organische Verbindungen.

I. Verbindungen der Fettreihe.

d-Weinsäure	Isocyanursaures Kalium
l-Apfelsäure	*Kandiszucker
Asparagin	Lactose
Ammoniumoxalat	Rhamnose
Ammoniumformiat	Galactose
Saures Kalium-*d*-tartrat	Sorbit (schwach)
Uranacetat	

[1]) Becquerel, La Lumière I, p. 38.

[2]) Placidus Heinrich citirt nach Daniel Hahn: »Phosphorescenz der Mineralien«, Halle 1874, S. 36: Auch Bergkrystall, Feldspath, Flussspath und einige andere Mineralien sollen nach demselben Autor beim Reiben, Zerbrechen etc. Phosphorescenzlicht entwickeln.

II. Verbindungen der aromatischen und hydroaromatischen Reihe.

Acenaphten	Acetanilid
Triphenylmethan	Benzanilid
Dibenzyl	Lophin
β-Naphtol	Amarin (schwach)
Resorcin	α-Methylindol
Hydrochinon	Acridin
Vanillin	Phenylacridin
*Hippursäure [1])	Sulfocarbanilid
Sulfanilsäure	Dinaphtyläther
Anthranilsäure	*Saccharin (*o*-Benzoësäuresulfinid) [3])
Salicylsäure	*α *N*-Aethylchinolon [4])
m-Oxybenzoësäure	Anthrachinon
p-Oxybenzoësäure (sehr schwach)	Menthol
Naphtonitril	Amyrin
Cumarin	Cholesterin
Alantolacton	Terpinhydrat
Anilinchlorhydrat	Quercit
*Pentadecylparatolylketon [2])	Chinasäure
*Pentadecylphenylketon	Fenchon
l-Mandelsäurechloralid	*d*-Monobromcampher
α- und β-Benzoïnoxim	*d*- und *l*-Campheroxim
Benzoyl-β-naphtol	*l*-Menthonoxim
Tyrosin	Thujonoxim
Triphenylphosphin	Succinilobernsteinsaures Aethyl
Quecksilberdiphenyl	Menthylcarbonat
Sulfobenzid	Bernsteinsäurementhylester
m-Dinitrobenzol	Stearinsäurementhylester
Phtalsäureanhydrid	β-Naphtoësäurementhylester
β-Naphtylamin	Phenylpropionsäurementhylester
Benzoyl-α-naphtylamin	Methylsalicylsäurementhylester
Benzoylmesidin	Zimmtsäurebornylester
Phtalimid	Benzoylmenthylamin
Brompropylphtalimid	*d*-Benzoylbornylamin
Metacetin $CH_3O.C_6H_4.NH(CO.CH_3)$ (1) (4)	α-Naphtoylmenthylamin
	d- und *l*-H_2S-Carven

*Neun Verbindungen der Santoningruppe [5]).

---

[1]) Arnold, Ueber Luminiscenz. 1896.

[2]) Krafft, diese Berichte 21, 2265 [1888]. Das intensive Leuchtvermögen des Pentadecylparatolylketons konnte von mir bestätigt werden. Hrn. Prof. Zelinsky, dessen Liebenswürdigkeit ich eine Probe dieser Substanz verdanke, erlaube ich dafür meinen aufrichtigsten Dank abzustatten.

[3]) Pope, Zeitschr. für Krystallographie 25, 567.

[4]) H. Decker, diese Berichte 33, 2277 [1900].

[5]) Andreocci, Gaz. chim. Italiana XXIX [1899].

Folgende Alkaloïde (resp. ihre Salze):

Cocaïn
Cocaïn-Nitrat
» Salicylat
» Jodhydrat
» Tartrat
» Citrat
Chinin-Chlorhydrat
» Bichlorhydrat
» Bromhydrat
» Jodhydrat
» Fluorhydrat
» Chlorat
» Bromat
» Nitrat
» Sulfat
» Jodat
» Hypophosphit
» Oxalat
» Tartrat
» stearinsaures
» bernsteinsaures
» benzoësaures
» zimmtsaures
» valeriansaures
Cinchonin
Cinchonin-Chlorhydrat
» Sulfat
Cinchonidin
Cinchonidin-Bijodhydrat
» Chlorhydrat
» Sulfat
Cinchonamin
Cinchonamin-Nitrat
» Chlorhydrat
Tropin
Ecgonin
Hyosciamin (sehr schwach)
Cupreïnsulfat
Thebaïnchlorhydrat
Codeïn
Atropin
Atropinsulfat
Papaverin
Narcotin
Strychnin
Strychninsulfat
Brucin
Pilocarpin.

Die wichtigsten allgemeinen Ergebnisse meiner Versuche lassen sich wie folgt kurz zusammenfassen.

1. Von 510 zur Untersuchung gelangten Substanzen erwiesen sich 127 (also ca. 25 pCt.) als triboluminiscenzfähig, und zwar von 400 organischen Verbindungen 121 (ca. 30 pCt.) und von 110 anorganischen nur 6 (ca. 5½ pCt.).

Das Leuchtvermögen ist demnach eine ziemlich weit verbreitete Eigenschaft, und scheint besonders häufig bei organischen Verbindungen aufzutreten.

2. Die Erscheinung der Triboluminiscenz ist namentlich an gewisse cyclische Atomgruppirungen gebunden. In meinen Versuchen wurde dieselbe bei aromatischen und hydroaromatischen Verbindungen in ca. 36 pCt. der insgesammt untersuchten Fälle, bei aliphatischen dagegen nur in 13 pCt. beobachtet.

Auch die Intensität des ausgestrahlten Lichtes ist bei cyclischen Verbindungen im Allgemeinen bei weitem grösser als bei denjenigen mit offener Kohlenstoffkette.

Ferner scheinen gewisse Atomgruppen, welche als »luminophore« bezeichnet werden mögen, eine besonders begünstigende Wirkung auf die Triboluminiscenz auszuüben. Zu solchen Gruppen

gehören das Hydroxyl, das Carbonyl, und namentlich der tertiär und secundär gebundene Stickstoff. Mit Obigem steht unter anderem die Thatsache in gutem Einklang, dass in der Gruppe der natürlichen Alkaloïde die Erscheinung der Triboluminiscenz ausserordentlich häufig und oft in recht glänzender Form vorkommt.

Von 74 der von mir untersuchten Alkaloïde (resp. Alkaloïd-Salze) erwiesen sich nicht weniger als 47 — also 65 pCt. — als triboluminiscenzfähig.

3. Die meisten Substanzen, welche bisher auf ihr Leuchtvermögen untersucht worden sind, zeigen Triboluminiscenz des 2. und 3. Grades. Nur wenige leuchten so schwach, dass sie erst in der vierten Gruppe ihren Platz finden. Es gehören hierher z. B.: Sorbit, *p*-Oxybenzoësäure, Hyosciamin.

Am hellsten leuchten und zeigen demnach Triboluminiscenz des ersten Grades folgende Körper: Urannitrat, valeriansaures Chinin, salicylsaures Cocaïn, Cinchonamin, Cumarin und salzsaures Anilin[1]).

4. In Bezug auf die Farbe des Triboluminiscenzlichtes kann hier nur angegeben werden, dass sie bei verschiedenen Verbindungen keine gleiche ist. Das Cumarin leuchtet z. B. mit weisser, das Uran-Nitrat und -Acetat mit grünlicher, das Anilinchlorhydrat mit violetter Farbe. Eine genauere spectroskopische Untersuchung ist noch nicht ausgeführt worden, steht aber in Aussicht.

5. Im Allgemeinen dauert die Leuchterscheinung nur so lange, als die mechanische Kraft ihre Wirkung ausübt, und erlischt, sobald diese aufgehoben wird.

In manchen Fällen kann aber ein deutliches Nachleuchten beobachtet werden, und der zeitliche Verlauf der Triboluminiscenz lässt sich dann leicht demonstriren. Am besten lässt sich diese Nachwirkung bei Acetanilid und Sulfanilsäure, unter Umständen auch beim valeriansauren Chinin, verfolgen.

6. Schliesslich soll noch eine höchst merkwürdige Beziehung der Triboluminiscenz zur optischen Isomerie besprochen werden.

Andreocci hat bereits vor einem Jahre darauf hingewiesen, dass die entgegengesetzten optisch activen Isomeren (Antipoden) ein absolut gleiches Verhalten gegenüber der Triboluminiscenz aufweisen, stereoisomere Verbindungen dagegen in der Regel ein ganz verschiedenes. Diese Regelmässigkeit, welche unseren sonstigen Ansichten über die optische Isomerie vollkommen entspricht, ist an zahlreichen Thatsachen in der Santoninreihe verfolgt und bestätigt worden.

---

[1]) Das Urannitrat ist bereits früher und zwar von Becquerel als triboluminiscenzfähig erkannt worden (La Luminière I, 38). — Von anderen Uranylsalzen leuchtet das Acetat, nicht dagegen das Chlorid und das Sulfat.

Nun hat aber Andreocci gefunden, dass in vier von ihm untersuchten Fällen es immer die optisch-active Modification war, welche Triboluminiscenz zeigte; die entsprechende racemische Verbindung erwies sich dagegen als unwirksam.

Dieses eigenthümliche Verhalten lässt sich aus den allgemeinen theoretischen Principien in keiner Weise voraussehen, und es stellt sich von selbst die Frage auf, ob es hier nicht die Sache eines reinen Zufalls gewesen sei.

Die folgenden Beobachtungen, welche im Laufe dieser Arbeit gemacht worden sind, scheinen jedoch zu Gunsten der Ansicht zu sprechen, dass in der That eine nähere Beziehung der Triboluminiscenzfähigkeit zur optischen Activität vorhanden ist.

In der nachstehenden Tabelle bedeuten das Zeichen +: Vorhandensein, das Zeichen —: Fehlen der Triboluminiscenz.

Substanz	Rechts	Links	Racemisch
Campheroxim, $C_{10}H_{16}NO$	+	+	—
Schwefelwasserstoff-Carvon, $C_{10}H_{14}H_2S$ . .	+	+	—
Weinsäure, $[CH(OH).COOH]_2$	+		—
Saures weinsaures Kalium, $C_4H_5KO_6$ . . .	+		—
Aepfelsäure, $\begin{matrix}CH(OH)COOH\\ CH_2.COOH\end{matrix}$		+	—
Mandelsäurechloralid, $C_6H_5.CH<\begin{matrix}O—CO\\ O—CH.CCl_3\end{matrix}$		+	—

Diese merkwürdigen Verhältnisse, welche auf eine gegenseitige Zerstörung des von den beiden optischen Antipoden herrührenden Lichtes zu deuten scheinen, bedürfen allerdings noch weiterer Bestätigung, und trotzdem meine Befunde mit denjenigen Andreocci's vollkommen übereinstimmen, so kann doch die endgültige Entscheidung der Frage wohl nur durch neue Thatsachen erbracht werden.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

Zum Schluss sei es mir gestattet, Hrn. Prof. Dr. Wernadsky, durch dessen Liebenswürdigkeit mir mehrere mineralogische resp. krystallographische Arbeiten über Triboluminiscenz zugänglich geworden sind, auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Moskau, Ende Mai 1901.

282. F. Kunckell und A. Hildebrandt: Ueber einen 1.3.5-triacylirten Benzolkohlenwasserstoff und einige Verbindungen des Di-Chloracetyl-Mesitylens.

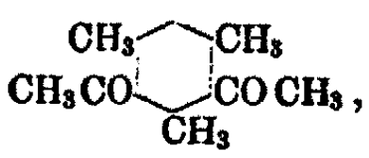
[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 1. Juni 1901.)

Während es bekanntlich nicht gelingt, in das Benzol nach der Friedel-Craft'schen Reaction mehr als eine Acetylgruppe einzuführen, ist von Victor Meyer[1]) vor einigen Jahren gezeigt worden, dass einige Benzolhomologe, die ihre Substituenten in gewisser Stellung besitzen, leicht zwei Acetylreste aufnehmen. Zu diesen Kohlenwasserstoffen gehören das Mesitylen, Durol, Isodurol und auch das *m*-Xylol, wenngleich Letzteres nur in geringem Grade diese Eigenschaft besitzt.

Victor Meyer kommt nach eingehenden Studien zu folgendem Schluss: Eine zweifache Acetylirung eines Kohlenwasserstoffes gelingt leicht und fast quantitativ, wenn beide Acetylgruppen zwischen zwei orthoständige Methylgruppen treten müssen. Sie bleibt ganz aus, wo dies nicht der Fall sein kann. Hiernach ermöglicht ein beiderseitig in Orthostellung von Methylgruppen umgebenes Acetylradical den Eintritt einer zweiten Acetylgruppe. Nicht nur Acetyl sondern auch Chloracetyl verhält sich so. In seiner hervorragenden Abhandlung berichtet jener Chemiker auch über das Di-Chloracetyl-Mesitylen.

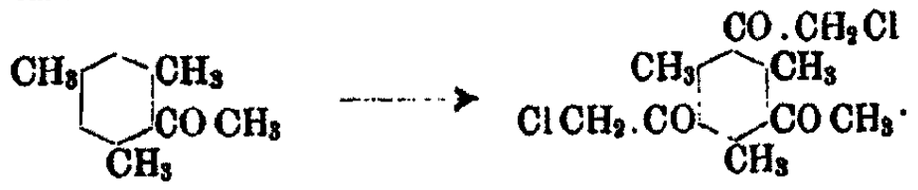
Wir haben versucht, das noch freie Wasserstoffatom des Phenylrestes im Diacetyl-Mesitylen resp. Di-Chloracetyl-Mesitylen ebenfalls durch einen Acetyl- oder Chloracetyl-Rest zu ersetzen. Nach Victor Meyer's Ansicht ist es doch nicht ausgeschlossen, dass ein Triketon sich bilden kann, denn im Diacetyl-Mesitylen,



sind noch zwei Methylgruppen vorhanden, die orthoständig zu Acetyl werden können. Wir nahmen an, dass, wenn einige Substituenten, welche sich in oben angegebener Stellung befinden, den Eintritt einer zweiten Acetylgruppe ermöglichen und diese Diacetylirung gar quantitativ vor sich geht, wie dies beim Mesitylen der Fall ist, auch ein dritter Ketonrest eintreten müsse. Welche Substituenten diese Triacetylirung eingehen, konnte nur durch das Experiment festgestellt werden. Nach längerem Suchen fanden wir, dass ein Triketon sich verhältnissmässig leicht bildet, wenn man auf Acetylmesitylen dieselbe Gewichtsmenge Chlor-

[1]) Diese Berichte 29, 1413 u. 2564 [1896].

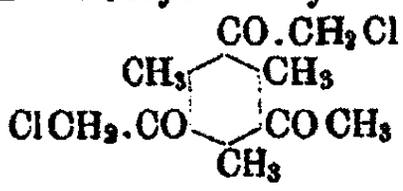
acetylchlorid mit Hülfe der dreifachen Menge Aluminiumchlorid einwirken lässt.



Nie ist es uns, trotz der mannigfaltigsten Versuche, bisher gelungen, drei gleichnamige Reste, weder Acetyl noch Chloracetyl, in das Mesitylen einzuführen. Die diesbezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen, und wir hoffen, bald den Grund des Nichtgelingens oder auch das Gelingen selbst begründen zu können.

Experimenteller Theil.

Di-Chloracetyl-Acetyl-Mesitylen.



9 g frisch destillirtes Acetomesitylen und ebenso viel Chloracetylchlorid vermischten wir mit 80 g Schwefelkohlenstoff und gaben hierzu in directem Sonnenlicht, in kleinen Portionen, 27 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid. Nach 3-stündigem Stehen wurde die Masse noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann der Schwefelkohlenstoff abgedunstet und die braune zähflüssige Masse in Eiswasser eingetragen. Aus Alkohol dreimal umkrystallisirt, erhielten wir das Triketon in weissen, derben Krystallen, die bei 130° schmelzen.

0.3052 g Sbst.: 0.6444 g CO_2, 0.1490 g H_2O. — 0.1598 g Sbst.: 0.1480 g AgCl. — 0.1242 g Sbst.: 0.1149 g AgCl.

$C_{15}H_{16}Cl_2O_3$. Ber. C 57.13, H 5.1, Cl 22.54.
Gef. » 57.59, » 5.4, » 22.89, 22.87.

Weiter haben wir die Einwirkung von Salpetersäure und Brom auf das Di-Chloracetyl-Mesitylen studirt.

1.3.5-Trimethyl-Dinitro-Benzoësäure, $C_6(NO_2)_2(CH_3)_3COOH$.

In ein Gemisch von 50 g starker Salpetersäure (spec. Gew. 1.53) und 25 g concentrirter Schwefelsäure trugen wir in kleinen Portionen und unter Kühlung 5 g Di-Chloracetyl-Mesitylen ein. Man darf diese Reaction nie heftig werden lassen, weil sich sonst Trinitromesitylen[1]) (Schmp. 230°) in grossen Mengen bildet. Die obige Mischung blieb eine Nacht stehen, und wurde dann ½ Stunde gekocht. Beim Abkühlen schieden sich lange, weisse Nadeln aus, die mit Wasser tüchtig abgewaschen und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Aus

[1]) Ann. d. Chem. 141, 134.

viel Wasser erhält man diese Säure in weissen, langen Nadeln, die bei 230—231° schmelzen und sich bei 210° schwach bräunen.

Die Säure löst sich leicht in verdünnter Lauge.

0.1638 g Sbst.: 0.2861 g CO_2, 0.0580 g H_2O. — 0.1569 g Sbst.: 15.5 ccm N (24°, 776 mm).

$C_{10}H_{10}N_2O_6$. Ber. C 47.24, H 3.94, N 11.02.
Gef. » 47.41, » 3.93, » 11.14.

Das Chlorid dieser Säure schmilzt bei 154—155° und krystallisirt aus Benzol in weissen Nädelchen.

0.3210 g Sbst.: 0.167 g AgCl.

$C_{10}H_9N_2O_5Cl$. Ber. Cl 13.02. Gef. Cl 12.86.

Das betreffende Anilid krystallisirt in weissen Nadeln, die sich leicht in Alkohol lösen. Schmp. 300—310°.

0.0765 g Sbst.: 8.5 ccm N (12°, 756 mm).

$C_{16}H_{15}N_3O_5$. Ber. N 12.76. Gef. N 13.0.

Das Phenylhydrazid schmilzt über 300° und bildet weisse Nadeln, löslich in Alkohol.

0.1449 g Sbst: 26.5 ccm N (15°, 768 mm).

$C_{16}H_{16}N_4O_5$. Ber. N 16.3. Gef. N 16.1.

Einwirkung von Brom auf Di-Chloracetyl-Mesitylen.

Trägt man 10 g des Diketons allmählich in 40—50 g Brom ein, so entwickelt sich sofort Bromwasserstoffsäure. Um die Reaction nicht allzu heftig werden zu lassen, muss mit Eiswasser gekühlt werden. Nach 24-stündigem Stehen hatte sich das Bromproduct in reichlicher Menge krystallinisch ausgeschieden. Alsdann wurde die ganze Reactionsmasse in viel verdünnte Kalilauge eingetragen. Es schied sich jetzt eine hellbraune, specifisch schwere Substanz aus, die aus viel Alkohol umkrystallisirt wurde. Schmp. 162—163°. Diese Substanz krystallisirt in langen, dünnen Nadeln und löst sich schwer in Alkohol, leichter in Aether, ist aber unlöslich in Wasser. Aus 10 g Diketon erhielten wir 20 g des Bromproductes.

0.2610 g Sbst.: AgBr + AgCl 0.4864 g (0.3988 g AgCl). — 0.3456 g Sbst.: 0.3040 g CO_2, 0.0546 g H_2O.

$C_{13}H_9O_2Cl_2Br_5$. Ber. Br 59.88, Cl 10.63, C 23.35, H 1.34.
Gef. » 60.34, » 11.02, » 23.54, » 1.60.

Die Constitution dieser Verbindung haben wir noch nicht bewiesen. Wir lassen es vorläufig dahingestellt, ob 5 Wasserstoffatome durch Brom substituirt sind, oder ob nur das eine dem Phenylrest angehörige Wasserstoffatom substituirt ist, während die übrigen 4 Bromatome vielleicht unter Aufhebung von 2 doppelten Bindungen an den Phenylrest getreten sind. Die Analyse giebt für diese Annahmen keinen Aufschluss, weil sich zwei fast gleich schwere Moleküle gegenüberstehen:

$C_{13}H_9O_2Cl_2Br_5$ — $C_{13}H_{13}O_2Cl_2Br_5$.

Phenylhydrazin wirkt sehr heftig auf diese Bromverbindung ein, und zwar unverdünnt so heftig, dass unter Entwickelung von Stickstoff und reichlich Ammoniak, wenig Benzol und viel Anilin gebildet werden. Um die Heftigkeit dieser Reaction abzuschwächen, arbeiteten wir in Benzollösung.

Zu 5 g des Bromkörpers, in 50 g Benzol gelöst, wurden 25 g Phenylhydrazin gegeben. Nach ungefähr ½ Stunde beginnt, ohne Wärmezufuhr, die Reaction. Es entwickeln sich Gasblasen und die Lösung erwärmt sich. Es wurden hierbei ungefähr 800 ccm Stickstoff frei. Bald trübt sich die Lösung durch ausgeschiedenes Phenylhydrazinbromhydrat. Nach 12-stündigem Stehen wurde filtrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft und aus dem Rückstand mit verdünnter Essigsäure das überschüssige Phenylhydrazin entfernt. Das braune Product wurde in Alkohol gelöst und 2 Stunden mit Thierkohle gekocht. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol blieben weisse, glänzende Krystallblättchen, die bei 113° schmolzen. Die entstandene Substanz enthielt keinen Stickstoff und war specifisch viel leichter. Die Analysen zeigen, dass 4 Bromatome bei dieser Reaction ausgetreten, während die beiden Chloratome geblieben sind und sich so ein Di-Chloracetyl-Monobrommesitylen gebildet hat.

0.2120 g Sbst.: 0.2800 g AgBr + AgCl (0.2589 g AgCl). — 0.1332 g Sbst.: 0.2156 g CO_2, 0.0446 g H_2O.

$C_{13}H_{13}BrO_2Cl_2$. Ber. Br 22.72, Cl 20.17, C 44.31, H 3.7.
Gef. » 22.2, » 19.8, » 44.1, » 3.72.

Mit weiteren Untersuchungen sind wir beschäftigt und werden dieselben auch auf Homologe des Mesitylens ausdehnen.

---

283. F. Kunckell und P. Donath: Ueber μ-α-N-substituirte Imidazole.

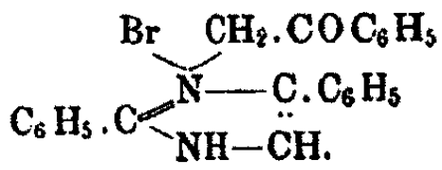
[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 1. Juni 1901.)

Der Erstere von uns theilte in seiner Publication[1]) über »Neue Darstellungsweise substituirter Imidazole« mit, dass die von ihm dargestellten Imidazole leicht Jodalkyl und Phenacylbromid addiren, und dass diese Additionsproducte bei der Einwirkung von Alkalilauge oder feuchtem Silberoxyd unter Abspaltung von Halogenwasserstoffsäure in N-Methyl- resp. Phenacyl-Imidazole übergehen. Auch Chlor- und Brom-Essigsäureäthylester lagern sich leicht an μ-α-Di-Phenyl-Imidazol an.

[1]) Diese Berichte **34**, 637 [1901].

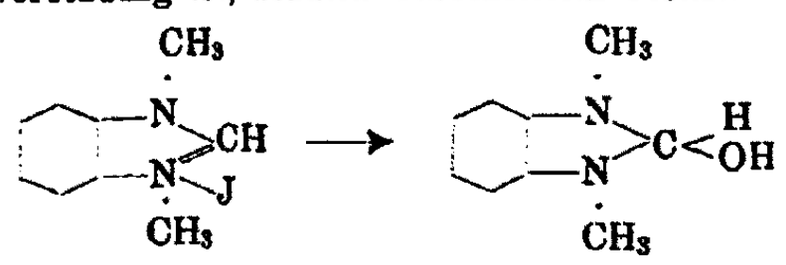
Schon seit längerer Zeit sind wir damit beschäftigt, an die *N*-substituirten Imidazole Alkyljodide und Phenacylbromid anzulagern. Leicht ist es uns gelungen, an das μ-α-Di-Phenyl-*N*-Aethyl-Imidazol Jodäthyl anzulagern, ebenso leicht nahm das betreffende *N*-Phenacyl-Imidazol ein Molekül Jodalkyl auf. Während sich das μ-α-Di-Phenyl-Imidazol leicht mit Phenacylbromid verbindet, konnten wir bis jetzt auf keine Weise eine Anlagerung von Phenacylbromid an das μ-α-Di-Phenyl-*N*-Phenacyl-Imidazol bewirken. Bei allen diesbezüglichen Versuchen, die wir unten näher beschreiben, bildete sich das μ-α-Di-Phenyl-Imidazol-Phenacylbromid



zurück.

Früher[1]) ist schon erkannt worden, dass *N*-methylirte Imidazole, so z. B. das *N*-Monomethylbenzimidazol, noch ein Molekül Jodmethyl zu addiren vermag.

O. Fischer[2]) zeigte vor Kurzem, dass man direct zu letztgenanntem Product gelangt, wenn man Benzimidazol mit Jodmethyl und Methylalkohol längere Zeit im Rohr auf 140—150° erhitzt. Ebenso theilte Fischer an dieser Stelle mit, dass das *N*-Dimethylbenzimidazoljodid durch Auflösen in Wasser und Versetzen mit Natronlauge in eine halogenfreie basische Substanz übergeht, die keine Ammoniumverbindung ist, sondern Carbinolform besitzt.



Bis jetzt ist es uns noch nicht gelungen, das Halogenatom im μ-α-Di-Phenyl-*N*-Phenacyl-Imidazol-Jodäthyl durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, wie dies Fischer leicht gelungen ist. Der Grund des Nichtgelingens dieser Abspaltung ist jedenfalls darin zu suchen, dass wir nur mit geringen Substanzmengen arbeiten konnten. Wir erhielten zwar beim Behandeln vorgenannten Imidazol-Jodäthylats mit Natronlauge eine halogenfreie Verbindung, deren Analyse aber keine bestimmte Verbindung erkennen liess. Eine Aufspaltung des Moleküls zu Benzoësäure war nicht erfolgt.

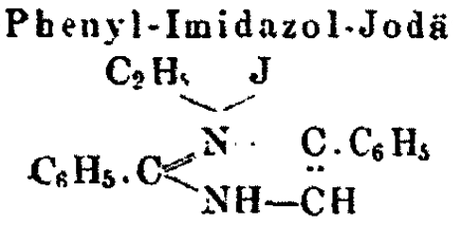
Sehr interessant ist die Einwirkung von Brom auf μ-α-Di-Phenyl-*N*-Phenacyl-Imidazol, die leicht von Statten geht, sodass ein Atom Brom eintritt.

[1]) Diese Berichte 25, 2841 [1892]. [2]) Diese Berichte 34, 936 [1901].

Wir nehmen vorläufig an, dass hierbei das Brom in die Methangruppe des Phenacylrestes getreten ist; denn wenn das Bromatom ein Wasserstoffatom eines Phenylrestes substituirt hätte, würde doch sicher bei Anwendung von überschüssigem Brom ein Dibrom- resp. Tribrom-Product entstanden sein. Wir versuchten μ-α-Di-Phenyl-N-Bromphenacyl-Imidazol zu bekommen, indem wir Dibromacetophenon auf das μ-α-phenylsubstituirte Imidazol einwirken liessen. Diese Versuche schlugen vorläufig fehl. Das bis jetzt erhaltene Bromderivat haben wir mit Benzamidin in Reaction gebracht, aber diese Untersuchung noch nicht vollends durchgeführt, sodass wir nur unsere Vermuthungen hier aussprechen. Steht das Bromatom da, wo wir annehmen, so muss mit Benzamidin abermals Ringschluss eintreten, in welchem Fall ein Iso-Glykosinderivat gebildet würde.

Experimenteller Theil.

μ-α-Di-Phenyl-Imidazol-Jodäthylat.



Diese Substanz erhielten wir leicht und mit guter Ausbeute beim Kochen einer alkoholischen Lösung von μ-α-Di-Phenyl-Imidazol mit Jodäthyl am Rückflusskühler. Giesst man nach 3—4-stündigem Kochen die alkoholische Lösung in viel Aether, so scheidet sich sofort das Jodäthylat aus. Es löst sich leicht in Alkohol, sehr schwer in Wasser und krystallisirt aus Alkohol in kleinen weissen Nadeln, die bei 162° schmelzen.

0.1282 g Sbst.: 0.0795 g Ag J.

$C_{17}H_{17}N_2J$. Ber. J 33.77. Gef. J 33.5.

Schüttelt man dieses Jodäthylat in alkoholischer Lösung mit feuchtem Silberoxyd, so bildet sich bald Jodsilber, und in Lösung bleibt das μ-α-Di Phenyl-N-Aethyl-Imidazol. Beim Verdunsten des Alkohols hinterbleibt eine harzige Masse, aus der man mit Benzol weisse Nadeln erhält, die bei 194° schmelzen und sich leicht in Alkohol lösen, sehr schwer dagegen in Benzol. Dasselbe Product erhielten wir durch längeres Kochen von μ-α-Di-Phenyl-Imidazolsilber mit Jodäthyl.

0.1021 g Sbst.: 0.3085 g CO_2, 0.0618 g H_2O. — 0.1535 g Sbst.: 15.0 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{17}H_{16}N_2$. Ber. C 82.25, H 6.46, N 11.30.
Gef. » 82.40, » 6.72, » 11.17.

Kocht man dieses Aethylderivat mit überschüssigem Jodaethyl und Alkohol ungefähr 3 Stunden am Rückflusskühler, so wird ein

Molekül Jodäthyl aufgenommen, und man erhält das *μ*-*α*-Di-Phenyl-*N*-Aethyl-Imidazol-Jodäthylat. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt die Verbindung bei 154°.

0.1880 g Sbst.: 0.1090 g AgJ.

$C_{19}H_{21}N_2J$. Ber. J 31.44. Gef. J 31.3.

Sowohl Chloressigsäureäthylester, als auch Bromessigsäureäthylester kann man leicht durch Kochen in alkoholischer Lösung an das oben angeführte Imidazol anlagern. Wir erhielten so das Chloressigsäureesterderivat in weissen Nadeln, die bei 260° schmolzen.

0.1538 g Sbst.: 0.0650 g AgCl.

$C_{19}H_{19}N_2O_2Cl$. Ber. Cl 10.36. Gef. Cl 10.45.

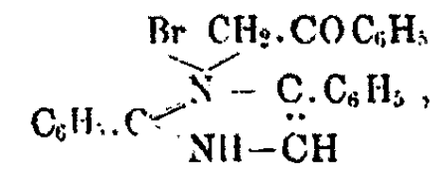
Das entsprechende Bromderivat schmilzt bei 236° und krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln.

0.2100 g Sbst.: 0.1030 g AgBr.

$C_{19}H_{19}N_2O_2Br$. Ber. Br 20.67. Gef. Br 20.86.

Beide Substanzen sind leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Das *μ*-*α*-Di-Phenyl-Imidazol-Phenacylbromid.



bildet sich bei 3-stündigem Erhitzen molekularer Mengen Imidazol und Phenacylbromid in Alkohol. Die Ausbeute ist sehr gut. Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nädelchen, die bei 222° schmelzen und sich leicht in Alkohol, schwieriger in heissem Wasser lösen.

0.2420 g Sbst.: 0.1090 g AgBr. — 0.1004 g Sbst.: 0.2420 g CO_2, 0.0425 g H_2O.

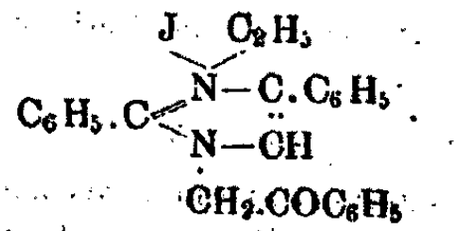
$C_{23}H_{19}N_2OBr$. Ber. Br 19.1, C 65.87, H 4.5.
Gef. » 19.13, » 66.0, » 4.7.

Beim Kochen einer alkoholischen Lösung vorgenannter Substanz mit verdünnter Natronlauge wird das Bromatom quantitativ als Bromwasserstoffsäure abgespalten. Das entstandene *μ*-*α*-Di-Phenyl-*N*-Phenacyl-Imidazol scheidet sich sofort aus der heissen alkoholischen Lösung in Blättchen aus. Schmp. 142—143°. Es löst sich schwer in verdünntem, leicht in heissem, absolutem Alkohol.

0.1220 g Sbst.: 0.3840 g CO_2, 0.0620 g H_2O. — 0.1222 g Sbst.: 9.0 ccm N (9°, 775 mm).

$C_{23}H_{18}N_2O$. Ber. C 81.65, H 5.6, N 8.5.
Gef. » 81.4, » 5.6, » 8.9.

Dieses Phenacyl-Imidazol nimmt ebenfalls leicht ein Molekül Jodäthyl auf; es entsteht hierbei die Verbindung:



Wir führten diese Reaction auf folgende Weise aus: 0.8 g Phenacyl-Imidazol wurden 5 Stdn. mit 0.5 g Jodäthyl und ungefähr 10 ccm Alkohol im Schiessrohr auf 120° erhitzt. Das gebildete Jodäthylat schied sich im Rohr in kleinen, weissen Nadeln aus. Um eine bessere Ausbeute zu erzielen, gossen wir die alkoholische Lösung in viel Aether; es fällt alsdann noch eine beträchtliche Menge aus.

Das *μ*-*α*-Di-Phenyl-*N*-Phenacyl-Imidazol-Jodäthylat schmilzt bei 202° und löst sich leicht in Alkohol.

0.1830 g Sbst.: 0.0880 g Ag J.

$C_{25}H_{23}N_2OJ$. Ber. J 25.7. Gef. J 26.0.

Eine Anlagerung von Bromacetophenon an Stelle von Jodäthyl ist uns trotz wiederholter Versuche nicht gelungen. Weder ein Erhitzen der Substanzen am Rückflusskühler, noch im Schiessrohr lieferte uns die gesuchte Verbindung. An Stelle von Alkohol wandten wir noch Benzol an, aber auch in dieser Lösung vollzog sich die Anlagerung nicht. Stets bildete sich das *μ*-*α*-Di-Phenyl-Imidazol-Phenacylbromid, also dasselbe Product, welches bei der Einwirkung von Bromacetophenon auf *μ α*-Di-Phenyl-Imidazol entstanden war.

Bei der Einwirkung von Brom auf *μ*-*α*-Di-Phenyl-*N*-Phenacyl-Imidazol erhielten wir leicht ein Monobromproduct. Die Bromirung nahmen wir auf folgende Weise vor. 2.0 g ebengenannten Phenacyl-Imidazols wurden in ungefähr 10 ccm Chloroform gelöst und hierzu tropfenweise Brom im Ueberschuss gegeben. Nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung des weissen Bromderivates. Das abfiltrirte Chloroform wurde verdunstet, der Rückstand mit Aether gewaschen und schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Diese Bromverbindung, deren Constitution wir vorläufig noch nicht sicher festgestellt haben, schmilzt bei 176°. Dass sich nicht das *μ*-*α*-Di-Phenyl-Imidazol-Phenacylbromid zurückgebildet hat, zeigt erstens der Schmelzpunkt und zweitens das Verhalten gegen alkoholische Natronlauge. Verdünnte Natronlauge entzieht dieser Substanz das Brom nicht.

0.2100 g Sbst.: 0.0960 g Ag Br.

$C_{23}H_{17}N_2OBr$. Ber. Br 19.2. Gef. Br. 19.24.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

284. A. Ladenburg: Ueber die Dichtigkeit des Ozons.

(Eingegangen am 21. Mai 1901.)

Die Notiz des Hrn. Otto in den Comptes rendus für 1897[1]) war mir bekannt, ehe dessen Prioritätsreclamation erschien[2]), und ich überlegte, ob ich sie nicht in einer späteren Mittheilung über das Ozon erwähnen solle, wenn sie auch freilich, trotz des Titels, nichts Beweiskräftiges über die Dichtigkeit des Ozons enthält.

Anders steht es mit der Dissertation des Hrn. Otto, die mir wie wohl den meisten nicht französischen Chemikern bis dahin gänzlich unbekannt geblieben ist.

In dieser Dissertation finden sich einige Sätze, die, wenn sie verwirklicht worden wären, zu meiner Methode der Dichtigkeitsbestimmung des Ozons hätte führen müssen. Hr. Otto schien aber damals gar keinen Werth auf diese Stelle gelegt zu haben, sonst hätte er sie in den uns zugänglichen Comptes rendus abgedruckt; ausserdem aber hat er für die Verwirklichung jenes Programmes nicht das mindeste gethan, und es ist daher durchaus unrichtig, wenn Hr. Otto jetzt behauptet[3]), »dass er die von mir als neu beschriebene Methode bereits angewendet habe«.

Den ersten Theil jenes Programms, d. h. die Berechnung des Ozongewichts aus der Wägungsdifferenz, vermochte Hr. Otto nicht durchzuführen, und man findet in seinen Abhandlungen nicht den geringsten Versuch, den Zusammenhang beider zu formuliren[4]).

Den zweiten Theil, die Bestimmung des Ozonvolumens durch Absorption des Ozons mittels Terpentinöl, führte er, wie er selbst zugiebt, wegen der experimentellen Schwierigkeiten nicht aus.

Was hat er nun wirklich gemacht?

Er hat das Gewicht des in seinem Ballon befindlichen Ozons durch Titration mittelst Jodkalium bestimmt, indem er dabei ohne Weiteres annahm, dass die Versuche von Soret richtig seien, d. h. dass 254 Theile Jod 48 Theile Ozon entsprechen, d. h. er hat das Molekulargewicht des Ozons als bekannt vorausgesetzt, während er es doch erst bestimmen wollte.

Seine ganze vermeintliche Dichtebestimmung beruht daher auf einem Zirkelschluss und ist dadurch absolut werthlos.

---

[1]) C. r. **124**, 78 und nicht **125**, 8 wie in der Mittheilung des Hrn. Otto gedruckt ist. Die Red.

[2]) Diese Berichte **34**, 1118 [1901]. [3]) Diese Berichte **34**, 1118 [1901]

[4]) Er hat diese Gewichtsdifferenz nur benutzt, um das vom Ozon verdrängte Sauerstoffgewicht zu bestimmen, nachdem er das Ozongewicht in anderer Weise festgestellt hatte.

285. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen. LV. Derivate des Phenoxyacet-Amids und -Anilids.

[Mittheilung aus dem synthetischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Im Folgenden beginne ich mit der Veröffentlichung der gemeinsam mit mehreren Schülern studirten Reactionen, die zur Bildung von Derivaten des Systems [1])

$$\overset{1}{Z}-\ddot{O}+\overset{\overset{a}{\cdot}\,\overset{3}{\cdot}\,\overset{\cdot}{b}}{C}-\overset{4}{C}O-\overset{5}{N}\!<\!\overset{X^6}{Y^6}$$

führen sollten. Es ist dies das erste heterokatene System, in welchem zwei untereinander verschiedene Glieder: Sauerstoff und Stickstoff vorkommen, dessen Bildung qualitativ und quantitativ vergleichend studirt wurde. Die vor einiger Zeit [2]) mitgetheilte Voraussicht hat sich voll bestätigt: die in den Positionen 6 stehenden Reste sind von weitgehendem Einfluss auf die Art der Umsetzung von Phenolnatrium mit den α-Bromfettsäureamidderivaten.

Die normale Verkettungsreaction musste zu α-Phenoxykörpern führen:

I. $C_6H_5.ONa + BrC(a,b).CO.NXY = NaBr + C_6H_5.O.C(a,b).CO.NXY.$

Sie trat mehr oder weniger vollkommen, bezw. rascher oder langsamer, ein bei sämmtlichen Combinationen, in denen

$X = H$; $Y = C_6H_5$, $C_6H_4.CH_3$, $C_{10}H_7$ oder $C_6H_4.NO_2$

war. Der Einfluss von a und b äusserte sich nur insofern, als, und zwar in untergeordneter Menge, bei einigen Combinationen neben dem α-Verkettungskörper ein β-Isomeres entstand:

II. $$C_6H_5.ONa + Br.\overset{CH_3}{\overset{\cdot}{C}}(CH_3).CO.NXY = NaBr + \overset{C_6H_5.O.CH_2}{\overset{\cdot}{HC}(CH_3).CO.NXY},$$

so z. B. bei den Isobutyrylderivaten des

Ortho-Toluidins: $X = H$; $Y = C_6H_4.CH_3$,
Para-Nitroanilins: $X = H$; $Y = C_6H_4.NO_2$.

Hieraus ist ersichtlich, dass die Einführung des Phenoxylrestes in die α-Stelle weit leichter gelingt als die Einführung des Anilin-(Toluidin-)Restes, die nach meinen früheren Mittheilungen [3]) vorwiegend in der β-Stelle erfolgt.

[1]) Diese Berichte 32, 3240 [1899]. [2]) l. c. und ebenda 33, 1610 [1900].
[3]) l. c. 30, 2314. 2318, 2475 [1897].

Als abnormer Verkettungsverlauf ist das Auftreten von Spaltungskörpern anzusehen. Im vorliegenden Falle wären zu erwarten gewesen: Phenol und Amidderivate der Acrylsäurereihe:

$$\text{III.}\quad C_6H_5.O.Na + Br.\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H.CO.NXY = NaBr + C_6H_5.OH + CH_2:CH.CO.NXY.$$

Dieser Process ist gleichfalls beobachtet worden, und zwar vorwiegend in den Fällen, in denen

$$X = C_6H_5;\ Y = CH_3,\ C_2H_5,\ C_6H_5 \text{ oder } CH_2.C_6H_5$$

war. Hierbei äusserte sich auch der Einfluss der Alkylgruppen des Fettsäurerestes in der wohlbekannten Weise:

Propion- < Butter- < Isobutter- < Isovalerian-Säurerest,

d. h. in der gezeichneten Reihenfolge nimmt die Verkettungsschwierigkeit bei den Derivaten der secundären Basen und mithin die Bildung der Spaltproducte zu.

Eine Abspaltung des basischen Restes ist nur bei den mit den Derivaten des Carbazols beabsichtigten Umsetzungen:

$$C_6H_5.O.Na + Br.C(a,b).CO.N\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\rangle = NaBr + C_6H_5.O.C(a,b).CO.N\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\rangle$$

beobachtet worden, doch ist es bei diesen, überhaupt erst bei hoher Temperatur verlaufenden Processen nicht geglückt, neben regenerirtem Carbazol andere Spaltungskörper in analysenreinem Zustand zu isoliren.

Zum Schluss bemerke ich, dass alle Umsetzungen in indifferenten Lösungsmitteln: Benzol, Toluol und Xylol vorgenommen wurden, nur beim Carbazol musste Nitrobenzol verwendet werden.

Ein besonderes Interesse verdiente der zeitliche Verlauf der Umsetzungen. Hierüber werde ich im Zusammenhang am Schlusse der nächsten Mittheilungen berichten, nachdem ich die einzelnen Körper, die qualitative Aufklärung des Verkettungsverlaufes, sowie die Umstände, unter denen die Darstellung sich am leichtesten erzielen lässt, beschrieben haben werde.

Phenoxy-acetamid, $C_6H_5.O.CH_2.CO.NH_2$.

P. Fritzsche[1]) hat den Körper aus Phenoxacetsäureäthylester und wässrigem Ammoniak dargestellt, die Actiengesellschaft für Anilinfabrication[2]) gewann ihn aus Chloracetamid und Phenol-

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 20, 277 [1879].
[2]) D. R.-P. No. 108342 [1898].

natrium in Lösung, A. Morel[1]) erhielt ihn aus Ammoniak und Phenylglykolsäurephenylester. Als Hr. stud. A. Pessis 4 g Chloracetamid in Toluollösung mit 4.99 g pulverisirtem Natriumphenolat solange am Kühler kochte, bis Phenolphtaleïn keine alkaliche Reaction mehr anzeigte, erhielt er 2.457 g reines Chlornatrium, mithin eine Umsetzung von 98 pCt. Das Toluolfiltrat lieferte reines, farbloses Phenoxyacetamid vom Schmp. 101°.

0.3670 g Sbst.: 30.02 ccm N (21°, 761 mm). — 0.1559 g Sbst.: 12.66 ccm N (17°, 759 mm).

$C_8H_9O_2N$. Ber. N 9.40. Gef. N 9.32, 9.41.

α-Phenoxy-propionamid, $C_6H_5.O.CH(CH_3).CO.NH_2$.

Das verwendete α-Brompropionsäureamid ist im Vacuum unzersetzt flüchtig und siedet bei 135° (19 mm), nachdem zuvor ein Theil sublimirt ist. Hr. stud. J. Bloch erzielte aus 2 g, die in siedendem Toluol mit 1.52 g Natriumphenolat umgesetzt wurden, 1.29 g Bromnatrium. Da dasselbe nach der Titration (Volhard'sche Methode) rein war, so berechnen sich 96 pCt. Umsetzung. Das Toluolfiltrat lieferte farblose Blättchen, die nach dem Umkrystallisiren aus Toluol constant bei 132—133° schmolzen, sich in heissem Ligroïn, Eisessig und Schwefelkohlenstoff leicht lösten.

0.1554 g Sbst.: 11.8 ccm N (26°, 767 mm). — 0.1547 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 765 mm).

$C_9H_{11}O_2N$. Ber. N 8.48. Gef. N 8.50, 8.63.

Der Körper muss die α-Verbindung sein, da er identisch ist mit mit dem von L. Saarbach[2]) aus dem α-Phenylmilchsäureester mit Ammoniak gewonnenen Product.

α-Phenoxy-butyramid, $C_6H_5.O.CH(C_2H_5).CO.NH_2$.

Hr. stud. S. Werschow erhielt aus 2 g α-Brombutyramid und 1.3976 g Natriumphenolat nach dem Kochen in Toluol bis zu neutraler Reaction 1.2098 g reines Bromnatrium, mithin 97 pCt. Umsetzung. Das Verkettungsproduct, das A. Luchmann[3]) aus Ammoniak und α-Phenoxybutyrylchlorid gewonnen hatte, stellt farblose lange Nadeln vom Schmp. 123° (Luchmann: 111°) dar, die in kaltem Benzol, Toluol, Xylol, Ligroïn und Alkohol schwer, in den heissen Solventien (mit Ausnahme von Ligroïn), ebenso in kaltem Aceton, Aether und Chloroform, dagegen leicht löslich sind.

0.1967 g Subst.: 13.82 ccm N (22°, 758.5 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N$. Ber. N 7.82. Gef. N 7.90.

α-Phenoxy-isobutyramid, $C_6H_5.O.C(CH_3)_2.CO.NH_2$.

Auch das als Ausgangsmaterial verwendete α-Bromisobutyramid lässt sich im Vacuum unzersetzt destilliren. Ein Theil sublimirt, dann zeigt der Thermometer bei 17 mm den Sdp. 145°.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **21**, 964 [1899].

[2]) Journ. f. pr. Chem. [2] **21**, 156 [1880]. [3]) Diese Berichte **29**, 1422 [1896].

3 g lieferten mit 2.096 g Natriumphenolat in siedender Toluollösung (50 ccm) nach Eintritt neutraler Reaction 1.824 g Bromnatrium mithin 98 pCt. Umsetzung. Das Toluolfiltrat gab, nachdem zwei Drittel des Lösungsmittels im Vacuum abdestillirt waren, Krystalle, die sich als noch etwas bromhaltig erwiesen. Zur Darstellung der Verkettungsproducte wurden daher 5 g Natriumphenolat mit 7.15 g Bromisobutyramid in 50 ccm Xylol 8 Stdn. gekocht, dann mit wässriger Natronlauge geschüttelt, wobei Krystalle vom Schmp 113° ausfielen. Ebensolche hinterliess die Xylollösung nach dem Abdestilliren des Xylols im Vacuum. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der Körper rein erhalten: Schmp. 114°. Derbe Nadeln, die in warmem Wasser, in Benzol, Aether löslich, in Aceton, verdünntem Alkohol leicht löslich, in Chloroform sehr leicht löslich sind. In kaltem Ligroïn fast unlöslich, scheiden sie sich aus heisser Ligroïnlösung sofort beim Abkühlen wieder aus.

0.2089 g Sbst.: 14.0 ccm N (17°, 765 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N$. Ber. N 7.82. Gef. N 7.83.

α-Phenoxy-isovaleramid, $C_6H_5.O.CH(i\text{-}C_3H_7).CO.NH_2$.

5 g α-Bromisovaleramid wurden mit 3.22 g Phenolnatrium und 50 ccm Xylol am Kühler gekocht. Vorgelegt war titrirte Salzsäure, um etwaiges Ammoniak nachweisen zu können: es trat indess keine Spaltung ein. Auch nach 50-stündigem Kochen war nicht vollständig neutrale Reaction eingetreten. Das erhaltene Bromnatrium wog 2.6634 g. Nach der Titration entsprach dies 2.56498 g 100-procent. Salz, mithin betrug die Umsetzung 89.7 pCt.

Der Verkettungskörper erstarrte sofort, nachdem die Xylollösung im Vacuum abdestillirt war. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn resultirten farblose, verfilzende Nadeln, die in den gebräuchlichen organischen Solventien schon in der Kälte löslich waren. Schmp. 143°.

0.1785 g Sbst.: 11.3 ccm N (23.5°, 771 mm).

$C_{11}H_{15}O_2N$. Ber. N 7.52. Gef. N 7.22.

α-Phenoxy-acetanilid, $C_6H_5.O.CH_2.CO.NH.C_6H_5$.

Hr. stud. A. Pessis kochte in Toluol a) 2.73 g Natriumphenolat mit 4 g Chloracetanilid, b) 2.084 g Natriumphenolat mit 4 g Bromacetanilid. Nach 6 Stdn. reagirten beide Proben neutral. Aus der Bestimmung des Natrium-Chlorids bezw. -Bromids ergaben sich für a) 96, für b) 99.5 pCt. Umsetzung. Das Toluol wurde im Vacuum abdestillirt, die sich absetzenden Krystalle wurden erst aus Alkohol und Wasser, dann aus Ligroïn umkrystallisirt. Es resultirten farblose, dünne, langgestreckte, anscheinend rechtwinklige Prismen vom Schmp. 101.5°.

0.1931 g Subst.: 10.8 ccm N (20°, 765.5 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N$. Ber. N 6.16. Gef. N 6.36.

Der Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, schwerer löslich in kaltem Ligroïn, Eisessig, Ammoniak, Mineralsäuren und Wasser. An seiner Identität mit dem inzwischen von A. Morel[1]) aus Phenylglykolsäurephenylester und Ammoniak erhaltenen Product (Schmp. 99—100°) ist nicht zu zweifeln.

α-Phenoxy-propionylanilid, $C_6H_5.O.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_5$.

Das als Ausgangsmaterial dienende α-Brompionylanilid ist im Vacuum unzersetzt flüchtig: Sdp. 186° bei 19 mm (Bad: 220°; Thermometer bis 170° im Dampf). 6 g dieses Körpers wurden von Hrn. stud. Bloch mit 3.06 g Natriumphenolat in Toluol 5—6 Stunden gekocht. Es war neutrale Reaction eingetreten. Die Umsetzung betrug nach der Titration des Bromnatriums 95 pCt. Der Verkettungskörper krystallisirte erst aus, nachdem das Toluol bis ungefähr zur Hälfte im Vacuum abdestillirt war. Die Verbindung stellt farblose, derbe, rhombische Tafeln (aus Ligroïn) dar, Schmp. 118.5—119°. Sie destillirte bei 14 mm Druck zwischen 211—212° (Bad: 255°; Thermometer bis 175° im Dampf), wobei fast keine Zersetzung wahrzunehmen war: aus 2 g wurden 1.74 g erhalten.

0.1022 g Sbst.: 0.2797 g CO_2, 0.0575 g H_2O. — 0.1132 g Sbst.: 0.3088 g CO_2, 0.0678 g H_2O. — 0.1959 g Sbst.: 10.08 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N$. Ber. C 74.68, H 6.22, N 5.81.
Gef. » 74.65, 74.30, » 6.65, 6.29, » 5.87.

Der Körper ist schwer löslich in kalten Mineralsäuren, Eisessig, leicht löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und heissem Aether.

Dieselbe Substanz entsteht bei der Umsetzung von α-Phenoxypropionylchlorid mit Anilin, die Hr. stud. F. Mitt durchführte.

Das Säurechlorid wurde erhalten aus 10 g Phenoxypropionsäure und 12.5 g Phosphorpentachlorid. Die Reaction trat sofort ein. Als dann im Oelbad noch eine Stunde auf 80—90° am Rückflusskühler erhitzt worden war, wurde das Phosphoroxychlorid (7.9 g, ber. 9.2 g) im Vacuum abdestillirt (Sdp. 51°; b = 50 mm, Bad: 85—98°), hierauf die Badtemperatur gesteigert. Es destillirten 9.4 g Phenoxypropionylchlorid (ber. 11.1 g) zwischen 146—147° über (b = 55 mm; Bad: 180°). Das Säurechlorid ist ein farbloses Oel, das an der Luft raucht und von Wasser schwer umgesetzt wird. Seine Reinheit wurde geprüft, indem zur weiteren Verwendung die erhaltenen 9.4 g in wasserfreiem Benzol gelöst wurden. 5 g dieser Lösung (62.7 ccm) wurden mit alkoholischem Kali gekocht und dann nach Volhard titrirt. Es ergab sich, dass das Chlorid rein war.

$C_9H_9O_2Cl$. Ber. Cl 19.24. Gef. Cl 19.10.

[1] Bull. soc. chim. [3] 21, 964 [1899].

Die Umsetzung der Benzollösung mit dem gleichfalls durch Benzol verdünnten Anilin vollzog sich glatt im Sinne folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.O.CH(CH_3).CO.Cl = C_6H_5.NH_3Cl + C_6H_5O.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_5.$$

Nachdem die freiwillige Reaction vorüber war, wurde noch eine halbe Stunde im Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Aus dem Benzolfiltrat des Anilinchlorhydrats krystallisirten prachtvolle, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 119°. Umkrystallisiren aus Benzol änderte den Schmelzpunkt dieses *α*-Phenoxypropionylanilids nicht.

0.1719 *g* Sbst.: 8.8 ccm N (22°, 765 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N$. Ber. N 5.81. Gef. N 5.84.

α-Phenoxy-butyranilid, $C_6H_5.O.CH(C_2H_5).CO.NH.C_6H_5$.

Hr. stud. S. Werschow erzielte beim Kochen von 3 g Brombutyranilid und 1.438 g Natriumphenolat in Xylol nach 5½—6 Stunden neutrale Reaction. Umsetzung 94 pCt. Nach fast vollständigem Uebertreiben des Xylols im Vacuum hinterblieben Krystalle, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Wasserzusatz lange, dünne, farblose Nädelchen vom Schmp. 93—94° darstellten, die im Vacuum unzersetzt flüchtig waren. Sie sind in kaltem Ligroïn schwer, in den anderen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1005 g Sbst.: 0.2756 g CO_2, 0.060 g H_2O.

$C_{16}H_{17}O_2N$. Ber. C 75.29, H 6.66.
Gef. » 74.78, » 6.62.

α-Phenoxy-isobutyranilid, $C_6H_5.O.C(CH_3)_2.CO.NH.C_6H_5$.

Das als Ausgangsmaterial dienende *α*-Bromisobutyranilid erleidet beim Erhitzen im Vacuum nur ganz geringe Zersetzung: der Druck von 30 mm ging auf 35 mm. Bei einer Badtemperatur von 200—240° sublimirte ein Theil, die Hauptmenge destillirte zwischen 160—190° als farbloses, rasch erstarrendes Oel. 15 g des Bromisobutyranilids wurden mit 7.19 g Natriumphenolat und 150 ccm Toluol gekocht. Nach 8 Stdn. trat neutrale Reaction ein. Erhalten 6.26 g Bromnatrium (ber. 6.38 g); nach dem Ergebniss der Titration waren 96 pCt. umgesetzt. Das nach dem Abdestilliren des Toluols Hinterbliebene betrug 15.5 g (ber. 15.8 g) und wurde aus verdünntem Alkohol fractionirt krystallisirt. Die ersten drei Fractionen enthielten denselben Körper, im Ganzen 10.6 g: farblose Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren bei 93° schmolzen. Aus der Mutterlauge konnte kein zweiter krystallinischer Körper isolirt werden. Es wurden noch 0.258 g filzige röthliche Krystalle, ferner 0.948 g fester

Körper erhalten, die beide nach Isonitril rochen, zuletzt blieben noch 2.86 g öliger Substanz. Ob in den zuletzt genannten Antheilen ein *p*-Isomeres zu suchen ist, blieb zweifelhaft (s. u.). Jedenfalls ist das isolirte Verkettungsproduct, die Hauptmenge, die normale *α*-Verbindung. Sie destillirt unter 16 mm bei 210—211° (Bad: 255°; Thermometer bis 90° im Dampf) fast ohne Zersetzung und stellt farblose, seidenglänzende Nadeln dar, die in Ligroïn schwer, in Alkohol löslich, in Aether leicht und in Benzol, Aceton und Chloroform sehr leicht löslich sind.

0.3315 g Sbst.: 16.0 ccm N (22°, 765 mm).

$C_{15}H_{17}O_2N$. Ber. N 5.49. Gef. N 5.50.

Um die Structur des Körpers aufzuklären, versuchte man zunächst, ihn zu der bekannten Phenoxyisobuttersäure[1]) zu spalten. 5 g, mit 1.65 g Kalihydrat, Alkohol und ganz wenig Wasser 4 Stdn. am Kühler gekocht, lieferten 4.8 g unzersetztes Anilid und nur eine geringe Menge Säure vom Schmp. 86°. Als dagegen 2 g Anilid mit alkoholischem Kali und ganz wenig Wasser im Einschmelzrohr 10 Stdn. auf 180° erhitzt wurden, entstanden 0.6 g Anilin (ber. 0.73 g) und 1.06 g krystallisirter Säure (ber. 1.41 g), die bei 94° schmolz und die *α*-Säure (Schmp. 97°) nach dem Aussehen und der Löslichkeit sein musste. In der gleichen Weise wurden die oben erwähnten Antheile (4 g) aus der Mutterlauge des *α*-Anilides im Schiessrohr mit alkoholischem Kali gespalten. Dabei resultirten durch Anilin verunreinigte warzenförmige Krystalle (1.4 g), die nach dem Umkrystallisiren bei 52—53° schmolzen und vielleicht mit dem früher beschriebenen *α*-Aethoxyisobutyranilid (Schmp. 57°)[2]) identisch sind. Als Säure wurde auch hier die *α*-Phenoxyisobuttersäure isolirt, Schmp. 90—95°.

Weiterhin stellte Hr. stud. F. Mitt das Anilid aus dem Säurechlorid her. Das Chlorid der *α*-Phenoxyisobuttersäure lässt sich im Gegensatz zu dem Propion-, Butter- und Isovalerian-Säurederivat nicht im Vacuum destilliren. Es tritt, nachdem das Phosphoroxychlorid aus dem Wasserbad abdestillirt ist, bei etwa 115° eine heftige Gasentwickelung ein, nachdem schon zuvor die Masse sich ganz dunkel gefärbt hat. Es wurde daher bei den folgenden und später zu beschreibenden Versuchen lediglich das Phosphoroxychlorid im Vacuum aus dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand mit wasserfreiem Benzol verdünnt, in einem Theil dieser Lösung das reactionsfähige Chlor bestimmt (durch Zersetzung mit Kali und Titration nach Volhard) und danach die Menge der Base (2 Mol.) berechnet. So lieferten z. B. 25 g Phenoxyisobuttersäure und 29.2 g

[1]) Diese Berichte 33, 933 [1900].

[2]) A. Tiegerstedt, l. c. 25, 2928 [1892].

Phosphorpentachlorid 26.1 g dunkelviolet gefärbtes Säurechlorid, das mit Benzol auf 100 ccm gebracht wurde. 5 ccm Lösung enthielten 0.225 g Chlor, mithin waren in 26.1 g Chlorid 4.5 g Chlor oder 17.25 pCt. während das reine Phenoxyisobuttersäurechlorid 17.88 pCt. verlangt.

Die Reaction mit Anilin trat sofort ein. Aus dem Benzolfiltrat des Anilinchlorhydrats resultirten farblose Krystalle vom Schmp. 94°, die sich mit dem obigen α-Phenoxyisobutyranilid als identisch erwiesen.

α-Phenoxy-isovaleranilid,
$C_6H_5.O.CH(i\text{-}C_3H_7).CO.NH.C_6H_5$.

11.35 g Bromisovaleranilid, 5 14 g Natriumphenolat zeigten erst nach 36-stündigem Erhitzen in siedendem Xylol neutrale Reaction.

Nach der Bestimmung des Bromnatriums waren 92 pCt. umgesetzt. Aus der Xylollösung schieden sich, nachdem die Hälfte des Lösungsmittels im Vacuum abdestillirt war, Krystalle aus, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Wasserzusatz gereinigt wurden. Der Körper krystallisirt aus Ligroïn in farblosen, dicht verzweigten Nadeln, die bei 97° schmelzen, in Ligroïn, Eisessig, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Alkohol nnd Aether löslich sind.

0.1482 g Sbst.: 0.4121 g CO_2, 0.0952 g H_2O.

$C_{17}H_{19}O_2N$. Ber. C 75.83, H 7.06.
Gef. » 75.84, » 7.13.

Nach den oben gegebenen Umsetzungszahlen lässt sich in den beschriebenen 10 Fällen die normale Verkettung praktisch gut erzielen:

	pCt.		pCt.
Phenoxyacet-Amid	98	Phenoxyacet-Anilid	99
Phenoxypropionyl-Amid	96	Phenoxypropionyl-Anilid	95
Phenoxybutyr-Amid	97	Phenoxybutyr-Anilid	94
Phenoxyisobutyr-Amid	98	Phenoxyisobutyr-Anilid	96
Phenoxyisovaler-Amid	90	Phenoxyisovaler-Anilid	92,

nur bei den Isovalerderivaten zeigen ein kleiner Abfall der Procentzahlen und ein grösserer Zeitaufwand (36 bezw. 50 Stunden gegen 6–8 Stunden), dass die Verkettungsschwierigkeiten nicht leicht überwunden werden.

Die Bestimmung der Stundenzahl hier, sowie bei den Umsetzungen der folgenden Abhandlungen ist nicht sicher, da bei der Probeentnahme es sehr schwer ist, etwas Homogenes zu isoliren. Es hat sich in mehreren Fällen gezeigt, dass mehrfache Proben der festen Massen neutral reagirten, dass aber, als die ganze Reactionsmasse in Wasser gelöst wurde, doch noch eine mehr oder minder starke alkalische Reaction auftrat. Es ist also richtiger, die Zeiten

so aufzufassen, dass vor ihrem Ablaufe jedenfalls noch nicht neutrale Reaction zu constatiren war.

Eine besonders sorgfältige Versuchsreihe des Hrn. stud. S. Gerbert liefert für die obigen und später mitzutheilenden Combinationen das Bild des Verkettungsverlaufs, nachdem die Ingredientien 1 Stunde in Benzol erhitzt waren. Zunächst wurde durch Controllversuche erwiesen, dass die Anwesenheit unzersetzter Bromfettsäureamide auf die Bestimmung des Broms im Bromnatrium nach Volhard keinen nennenswerthen Einfluss hat. Zur Erzielung gleichmässiger Resultate wurden stets 0.5 g Natriumphenolat verwendet, die molekulare Menge des Bromfettsäurederivats in Benzol (30 ccm) gelöst, am Kühler unter Ausschluss der Feuchtigkeit 1 Stunde im Wasserbade gekocht, dann der Kolben abgekühlt, mit 25 ccm verdünnter Salpetersäure angesäuert, im Scheidetrichter mit Wasser geschieden und damit ausgeschüttelt, bis keine Bromreaction mehr nachgewiesen werden konnte. Sodann wurde die wässrige Schicht auf 250 ccm gebracht und davon je 100 ccm nach Volhard mit $\frac{n}{10}$- Silber- bezw. Rhodan-Lösung titrirt. Besondere Versuche hatten ergeben, dass diese Brombestimmungen von unzersetztem Bromfettsäurederivat, das übrigens nur in geringer Menge in das Wasser übergegangen sein kann, nicht beeinflusst werden. Die Uebereinstimmung der einzelnen Versuche war eine genügende; im Maximum kamen Differenzen von 5 pCt. vor.

Es waren nach einer Stunde umgesetzt:

	pCt.			pCt.	
Brompropion-Amid	95.2	bezw. 96.3	Brompropion-Anilid	27.4	bezw. 29.9
Brombutyr-Amid	91.6	» 95.1	Brombutyr-Anilid	16.2	» 18.6
Bromisobutyr-Amid	63.8	» 63.9	Bromisobutyr-Anilid	32.2	» 33.1
Bromisovaler-Amid	37.1	» 39.1	Bromisovaler-Anilid	16.2	» 16.2

Während mithin bei den Amiden (I) die wohlbekannte Reihenfolge:

I. $C_6H_5.O.C(a,b).CO.NH_2$, Propion- > Butter- > Isobutter- > Isovalerian-Säurerest auftritt, überflügelt bei den Aniliden (II).

II. $C_6H_5.O.C(a,b).CO.NH.C_6H_5$, Isobutter- = Propion- > Butter- = Isovalerian-Säurerest das Isobutyl das normale Butyl und ist keinenfalls kleiner als Propionyl. Dieses neue Verhältniss der vier Fettsäurereste finden wir wieder bei den Toluiden und Nitroaniliden.

286. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen. LVI. Phenoxyfettsäure-Toluide und -Naphtalide.

[Mittheilung aus dem synthetischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

α-Phenoxypropionyl-*o*-toluid,
$C_6H_5.O.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

5 g Brompropionyltoluid und 2.4 g Natriumphenolat lieferten in siedendem Benzol nach Eintritt neutraler Reaction 94.5 pCt. Umsetzung. Aus der Benzollösung schieden sich nach einigen Tagen lange, weisse Nadeln aus, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 88—90° schmolzen.

0.124 g Sbst.: 6.11 ccm N (22.5°, 764 mm).

$C_{16}H_{17}O_2N$. Ber. N 5.49. Gef. N 5.58.

Da Orthotoluidin manchmal zu abnormen Reactionen Veranlassung giebt, wurde speciell geprüft, ob neben dem Verkettungskörper Spaltungsproducte: Phenol und Acrylsäuretoluid auftreten.

$$C_6H_5ONa + Br.C(CH_3)H.CO.NH.C_7H_7 = NaBr + C_6H_5.OH + CH_2:CH.CO.NH.C_7H_7.$$

30 g Brompropionyltoluid und 14.383 g Natriumphenolat lieferten, nachdem die in Benzol gekochte Reactionsmasse mit 20 ccm Natronlauge (1 ccm = 0.08 g Natriumhydroxyd) ausgeschüttelt war, beim Ansäuern der alkalischen Schicht oder Extrahiren mit Aether: 0.66 g krystallisirtes Phenol.

Nachdem das Benzol abdestillirt und der Kolbeninhalt im Vacuum auf 130° erhitzt war, betrug seine Menge 26 g (ber. 31 g); es mussten also 5 g in die alkalisch-wässrige Ausschüttelung oder mit den Benzoldämpfen übergegangen sein. Die Rectification dieser 26 g ergab folgendes Bild:

b	Temp.	Gewicht	b	Temp.	Gewicht
29 mm	140—150°	2.03 g	26 mm	190—200°	2.05 g
29 »	150—160°	0.52 »	25 »	200—210°	3.85 »
27 »	160—170°	0.55 »	24 »	210—220°	4.90 »
27 »	170—180°	0.60	24 »	220—230°	8.23 »
26 »	180—190°	0.95 »	23 »	230—231°	0.99 »

Rückstand: 1.2 g. Verlust 0.23 g. Die erste Fraction enthielt 3.34 pCt. Brom, war aber noch durch das Ausgangsmaterial verunreinigt. Die Hauptmasse zeigte den Sdp. 226°, die Tabelle ergiebt deutlich, dass nur ein Körper vorliegt.

α-Phenoxybutyryl-*o*-toluid,
$C_6H_5.O.CH(C_2H_5).CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

2.26 g Natriumphenolat ergaben mit 5 g Brombutyryltoluid, nachdem neutrale Reaction in siedendem Benzol erreicht war. 80 pCt.

Umsetzung und das bei 101—102° schmelzende normale Verkettungsproduct, das aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirte.

0.1568 g Sbst.: 7.60 ccm N (22°, 759 mm).

$C_{17}H_{19}O_2N$. Ber. N 5.20. Gef. N 5.46.

α-Phenoxyisobutyryl-o-toluid, $C_6H_5.O.C(CH_3)_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

Um den Verlauf der Verkettung genau aufzuklären wurden zwei Parallelversuche angestellt. Zunächst ergab sich, das das Ausgangsmaterial, das **α-Bromisobutyrylorthotoluid**, im Gegensatz zum Anilid, im Vacuum nicht unzersetzt destillirt. Es spaltet sich Bromwasserstoff ab. Es ist aber nicht gelungen, durch längeres Erhitzen im Vacuum oder öfteres Umdestilliren ein bromfreies Product zu erhalten. Beim Erhitzen unter normalem Luftdruck ist zwar die Bromwasserstoffentwickelung reichlicher, der Rückstand aber zersetzt sich beim Versuch, ihn im Vacuum zu destilliren.

Bei den Verkettungsversuchen wurden je 18.12 g Natriumphenolat (100-procentig) und 40 g Brom-i-butyryltoluid mit wasserfreiem Benzol bis zum Eintritt neutraler Reaction gekocht, was 11—12 Stdn. dauerte. a) 95.8, b) 96.0 pCt. Umsetzung; a) 2.29 g Phenol, b) 2.4 g Phenol (Fraction 170—185°); a) 35.5 g. Beim Versuch a) wurde das Benzol im Vacuum abgetrieben und der Rückstand (35.58 g, ber. 39.9 g) rectificirt, bei b) dagegen die Benzollösung fractionirt krystallisirt, worüber unten berichtet werden soll.

Die Destillation von a) sollte darüber Aufschluss geben, ob ein Vorlauf (Methacrylsäuretoluid) und event. α- bezw. β-isomere Phenoxykörper zu erwarten waren, oder ob die Verkettung zu einem einheitlichen Product geführt hatte.

I. Destillation											
	mm	Sdp.	g		mm	Sdp.	g		mm	Sdp.	g
I.	43	—140	1.10	VI.	40	180—190	1.10	XI.	29	230—240	13.08
II.	43	140—150	0.20	VII.	39	190—200	1.15	XII.	29	240—250	0.45
III.	42	150—160	0.22	VIII.	37	200—210	0.95	Rückstand	—	—	—
IV.	42	160—170	0.28	IX.	36	210—220	3.55	Verlust	—	—	—
V.	42	170—180	0.88	X.	33	220—230	8.40				

Am längsten stand das Thermometer bei 234°.

Die Rectification der Fractionen IX, X und XI (24.2 g) gab nach zweimaliger Destillation innerhalb 5 Grade folgendes Schlussbild bei 17 mm.

	Sdp.	g		Sdp.	g		Sdp.	g
I.	—180	1.35	V.	195–200	0.9	IX.	215–217	6.01
II.	180—185	0.3	VI.	200—205	1.5	Rückstde.	—	1.2
III.	185—190	0.23	VII.	205—210	2.2	Verluste	—	1.28
IV.	190–195	0.6	VIII.	210—215	8.65			

Die Fractionen III—VI lieferten, nachdem die ausgeschiedenen Krystalle auf Thon abgesogen waren, nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn einen bei 91° schmelzenden Körper in sehr geringer Menge. Die Fraction VII lieferte ein Gemisch, das zunächst bei 56° schmolz. Die Hauptfractionen VIII und IX, die bis auf die letzte Mutterlauge aufgearbeitet werden konnten, ergaben einen krystallinischen Körper vom Schmp. 62°. Nach den unten mitzutheilenden Analysenergebnissen war kein Methacrylsäuretoluid entstanden, die beiden Körper vom Schmp. 91° bezw. 62° sind als isomere Phenoxyisobutyryl-*o*-toluide aufzufassen, und zwar ist Letzterer die normale *α*-Verbindung.

Die Aufarbeitung des Versuchs b ergab zunächst 19.6 g Krystalle, die mittels Ligroïn in vier Fractionen zerlegt wurden. Die Schmelzpunkte schwankten zwischen 51—55°. Weiteres Umkrystallisiren aus Alkohol führte auch hier zu dem *α*-Phenoxyproduct, Schmp. 62°. Die Mutterlauge der Krystalle wurde auch nach langem Stehen in der Kälte nur theilweise fest (Schmp. 59°); sie wurde schliesslich im Vacuum destillirt, wobei unter 12 mm Druck von 9.2 g

I.	—200°	0.4 g (bromhaltig)	III.	210–220°	4.05 g
II.	200—210°	0.6 »	IV.	220–230°	0.2 »

übergingen, während der Rückstand 1.15 g, der Verlust 2.2 g betrug.

Bei der Aufarbeitung durch Krystallisation aus Ligroïn blieb in den beiden ersten Fractionen ein grösserer Theil, in der dritten ein kleiner Theil ungelöst und gab die Reactionen eines Bromhydrats. Aus Fraction I und II resultirte der oben erwähnte Körper vom Schmp. 91°, aus Fraction III und IV das *α*-Phenoxyderivat vom Schmp. 62°.

Zur Charakterisirung des Hauptproducts als *α*-Phenoxyisobutyryl-*o*-toluid wurde *o*-Toluidin (12.68 g), mit Benzol verdünnt, mit einer Benzollösung des Phenoxyisobutyrylchlorids (s. die vorige Mittheilung), die 11.77 g Chlorid entsprach, vermischt. Zur Mässigung der Reaction wurde anfangs gekühlt. Ueber Nacht hatten sich 8.1 g Toluidinchlorhydrat (ber. 8.5 g) abgeschieden. Nach dem Abdestilliren des Benzols aus dem Filtrat hinterblieben 16.0 g (ber. 15.95 g). Dieser Rückstand wurde beim Stehen in Eis fest und schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn bei 62°.

Das auf diesem oder dem obigen Weg gewonnene α-Phenoxyisobutyryl-*o*-toluid stellt farblose Nadeln dar, die bei 62° schmelzen und unter 17 mm bei 210—217° ohne Zersetzung destilliren, an der Luft geht bei 305° unter Zersetzung (Isonitrilgeruch) ein dunkelgelbes Oel über.

0.2114 g Sbst.: 9.8 ccm N (23°, 756 mm). — 0.3191 g Sbst.: 14.4 ccm N (25°, 774 mm).

$C_{17}H_{19}O_2N$. Ber. N 5.20. Gef. N 5.19, 5.19.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünntem Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform und Aether. In Ligroin ist er in der Wärme leichter löslich als in der Kälte.

Der oben erwähnte Körper vom Schmp. 91° krystallisirte aus Ligroïn in büschelförmig gruppirten Nadeln. Zu weiterer Untersuchung war seine Menge zu gering. Nach dem Stickstoffgehalt liegt wohl das β-Phenoxyisobutyryl-*o*-toluid vor.

0.2033 g Sbst.: 9.6 ccm N (22°, 764 mm). — 0.1806 g Sbst.: 8.4 ccm N (20°, 764 mm). — 0.2829 g Sbst.: 13.5 ccm N (25°, 776 mm).

$C_{17}H_{19}O_2N$. Ber. N 5.20. Gef. N 5.43, 5.35, 5.44.

Dass diese Verbindung nicht durch Umlagerung des α-Körpers bei der Destillation entsteht, sondern schon bei der Verkettungsreaction, geht daraus hervor, dass sie sich auch aus einem nicht destillirten, lange Zeit ölig gebliebenen Product ausschied, das bei einem Vorversuch erhalten und bei Seite gestellt worden war.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass die Reaction zwischen Phenolnatrium und α-Bromisobutyryl-*o*-toluid insofern nicht normal verläuft, als der α-Phenoxykörper zu etwa 50 pCt. das β-Derivat nur in geringer Menge isolirt werden kann.

α-Phenoxyisobutyryl-*o*-toluid,
$C_6H_5.O.CH(i\text{-}C_3H_7).CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

5 g Bromisovaleryl-*o*-toluid und 2.15 g Phenolnatrium lieferten, in Toluol bis zu neutraler Reaction gekocht, 86 pCt. Umsetzung. Das normale Verkettungsproduct stellt farblose lange Nadeln vom Schmp. 116—117° dar, die schwer löslich sind in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, sehr leicht löslich in diesen Solventien in der Hitze.

An den Versuchen über *o*-Toluidin hat Hr. stud. L. Konkorowitsch mitgearbeitet.

α-Phenoxypropionyl-*m*-toluid
$C_6H_5.O.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

10 g α-Brompropionyl-*m*-toluid wurden mit 4.8 g Natriumphenolat und 100 ccm Toluol am Kühler gekocht. Nach 10 Stunden trat neutrale Reaction ein. Umsetzung 88 pCt. Das Verkettungsproduct wurde

nach dem Abdestilliren des Toluols mit Aether aufgenommen. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieben schöne feste Krystalle, die sich am verdünnten Alkohol als wohlausg.-bildete, dicke, regulär-sechsseitige Tafeln repräsentirten. Auch Zwillingskrystalle traten auf. Schmp. 86,5°; Sdp. 220° bei 15 mm. Schwer löslich in Wasser, wenig löslich in Ligroïn, löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff.

0.1807 g Sbst.: 8.7 ccm N (23°, 770 mm).

$C_{16}H_{17}O_2N$. Ber. N 5.49. Gef. N 5.50.

α-Phenoxybutyryl-*m*-toluid

$C_6H_5.O.CH(C_2H_5).CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

5 g *α*-Brombutyryl-*m*-toluid und 2.26 g Natriumphenolat reagirten, nachdem sie 15 Stunden mit 50 ccm Toluol gekocht worden waren, neutral. Umsetzung 90.3 pCt. Das Toluolfiltrat hinterliess 4.9 g schwach nach Isonitril riechendes Verkettungsproduct (ber. 5.25 g), das aus Aether krystallisirte. Durch Ligroïn wurde die anhaftende Schmiere weggewaschen, der Rückstand aus Alkohol krystallisirt: farblose, prismatische, concentrisch-verwachsene Nadeln, Schmp. 92.5°. Löslichkeit ähnlich wie beim Vorigen.

0,1312 g Sbst.: 6.4 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{17}H_{19}O_2N$. Ber. N 5.20. Gef. N 5.56.

α-Phenoxyisobutyryl-*m*-toluid,

$C_6H_5.O.C(CH_3)_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

Die gleichen Mengen wie zuvor brauchten, in Toluol gekocht, 10 Stunden, bis die entnommenen Proben neutrale Reaction zeigten. Als die ganze Masse mit Wasser versetzt wurde, trat Röthung des Phenolphtaleïns ein. Umsetzung 87 pCt. Das Verkettungsproduct krystallisirte aus verdünntem Alkohol in schönen, farblosen, concentrisch, kreuz- und fächer-förmig gruppirten Nadeln, die bei 83° schmolzen. Die Löslichkeit entspricht der des vorigen Isomeren.

0.130 g Sbst.: 6.6 ccm N (22.5°, 756 mm).

$C_{17}H_{19}O_2N$. Ber. N 5.20. Gef. N 5.70.

α-Phenoxyisovaleryl-*m*-toluid,

$C_6H_5.O.CH(i\text{-}C_3H_7).CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

5 g Bromisovaleryl-*m*-toluid und 2.14 g Natriumphenolat wurden in 50 ccm Toluol 26 Stunden bis zu neutraler Reaction gekocht. Umsetzung: 88 pCt. Das Verkettungsproduct hinterblieb nach dem Abdestilliren des Toluols im Vacuum aus dem Wasserbade als rothes Oel: 4.9 g (ber. 5.2 g). Es wurde mit Aether aufgenommen, der beim Verdunsten schöne Krystalle hinterliess. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielt man farblose, fächer- und stern-förmig gruppirte, damast-

glänzende Nadeln vom Schmp. 89—90°, deren Löslichkeitsverhältnisse den vorigen ähnliche waren.

0.1240 g Sbst.: 5.4 ccm N (19.5°, 762 mm).

$C_{18}H_{21}O_3N$. Ber. N 4.95. Gef. N 5.01.

An den Versuchen mit *m*-Toluidin betheiligte sich Hr. stud. N. Goldblatt, die folgenden Derivate des *p*-Toluidins hat Hr. stud. J. Liebermann dargestellt.

Es ergaben, nachdem in Toluol bis zu neutraler Reaction gekocht worden war,

Brompropionyl-*p*-toluid (3.8 g) mit Natriumphenolat (1.8 g) 85 pCt,
Brombutyryltoluid (5.3 g), Phenolat (2.4 g) . . . . . 88 »
Bromisobutyryltoluid (gleiche Mengen) . . . . . 82 »
Bromisovaleryltoluid (5.8 g), Phenolat (2.5 g) . . . . . 85 »

Umsetzung. Die nach dem Einengen der Toluollösung hinterbleibenden Verkettungsproducte wurden durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

α-Phenoxypropionyl-*p*-toluid,
$C_6H_5O.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

Feine farblose Nadeln, Schmp. 115°. Nicht in Wasser, wenig in Ligroin, löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, Eisessig, Benzol, Toluol, sehr leicht löslich in Chloroform, Xylol, Aceton und Schwefelkohlenstoff.

0.1520 g Sbst.: 0.4184 g CO_2, 0.0942 g H_2O.

$C_{16}H_{17}O_2N$. Ber. C 75.29, H 6.67.
Gef. » 75.08, » 6.85.

Denselben Körper erhielt ich, als ich 2 g Natriumphenolat mit 4.16 g Brompropionyl-*p*-toluid mischte und im Metallbade im Vacuum erhitzte. Nachdem die Reaction vorüber war, wurde destillirt. Bei 200° ging (b = 25—27 mm) nur 0.5 g bromhaltiger Verlauf über, dann stieg das Thermometer rasch auf 230°. Zwischen 230—245° gingen 3.01 g über, die bromfrei waren und sofort zu Warzen erstarrten. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol 115°.

α-Phenoxybutyryl-*p*-toluid,
$C_6H_5.O.CH(C_2H_5).CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

Feine Nadeln, Schmp. 124°, Löslichkeit wie zuvor, nur in Ligroin etwas grösser.

0.1527 g Sbst.: 0.4234 g CO_2, 0.0976 g H_2O.

$C_{17}H_{19}O_2N$. Ber. C 75.83, H 7.06.
Gef. » 75.62, » 7.12.

α-Phenoxyisobutyryl-*p*-toluid,
$C_6H_5.O.C(CH_3)_2.CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

Feine Nadeln, Schmp. 124°. Löslichkeit wie zuvor, aber in Aether und Benzol grösser.

0.1530 g Sbst.: 0.4258 g CO_2, 0.0980 g H_2O.

$C_{17}H_{19}O_2N$. Ber. C 75.83, H 7.06.

Gef. » 75.90, » 7.12.

Um die α-Natur des Körpers nachzuweisen, versuchte man, denselben zu Phenoxyisobuttersäure zu spalten. Mit Essigsäureanhydrid gelang dies nicht. Von 0.95 g Toluid waren nach 2-stündigem Kochen mit 0.682 g Anhydrid 0.93 g intact zurückerhalten worden. Dagegen spaltete alkoholisches Kali nach 8-stündigem Erhitzen im Einschmelzrohr auf 180°. Es traten auf *p*-Toluidin, das der eingedampften Masse durch Aether entzogen wurde, und α-Phenoxyisobuttersäure, die hier bei 95° schmolz.

α-Phenoxyisovaleryl-*p*-toluid.

$C_6H_5.O.CH(i\text{-}C_3H_7).CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

Farblose, büschel- und stern-förmig gruppirte Nadeln, Schmp. 122°; Löslichkeit wie die der vorigen Verbindung.

0.1490 g Sbst.: 0.4174 g CO_2, 0.0941 g H_2O.

$C_{18}H_{21}O_2N$. Ber. C 76.27, H 7.47.

Gef. » 76.40, » 7.53.

Die am Schluss der vorigen Abhandlung erwähnte Versuchsreihe des Hrn. stud. Gerbert ergab für die Toluidinderivate folgende Verkettungsprocente nach einstündigem Kochen in Benzol:

	ortho	meta	para
Brompropionyltoluid . . .	27.9—29.5	26.6—29.2	29.0—31.3
Brombutyryltoluid	20.8—21.4	12.7—13.9	18.5—18.5
Bromisobutyryltoluid	38.2—39.4	31.3—33.6	23.2—29.2
Bromisovaleryltoluid	15.1—15.1	10.4—11.2	15.1—16.2

Wie man sieht, fallen die Unterschiede zwischen ortho, meta und para bei den Propionyl- und Isovaleryl-Derivaten in die Grenzen der Versuchsfehler. Bei Butyryl ist meta entschieden ungünstiger als ortho und para, bei Isobutyryl ist ortho am günstigsten. Die Combination Isobutyryl mit Orthotoluidin ist überhaupt unter obigen 12 die allergünstigste für den Ersatz des Bromatoms durch den Phenoxyrest. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, dass das normale Verkettungsproduct nicht in normaler Ausbeute erhalten wurde, sodass also die Erhöhung der Reactionsgeschwindigkeit möglicherweise von der Bildung des oben beschriebenen Nebenproductes herstammt.

Die folgenden Derivate des α-Naphtylamins wurden von Hrn. *stud. P. Meschlumjanz* dargestellt.

α-Phenoxypropionyl-α-naphtalid,

$C_6H_5.O.CH(CH_3).CO.NH.C_{10}H_7$.

5.8 g Natriumphenolat und 13.9 g Brompropionylnaphtalid ergaben sowohl in Toluol als Xylol nach 3- bezw. 5-stündigem Kochen

90 pCt. Umsetzung. Die Filtrate von Bromnatrium wurden durch Abdestilliren im Vacuum von den Lösungsmitteln befreit. Es hinterblieben braune Massen, die in heissem Alkohol gelöst wurden. Hierauf resultirten Krystalle, die durch mehrfaches Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Der Körper stellt farblose feine Nädelchen dar, (Schmp. 131°, Sdp. 260° bei 20 mm Druck), die schwer löslich in Ligroïn und Aether, leicht löslich in Benzol, Toluol und Chloroform sind.

0.1733 g Sbst.: 7.4 ccm N (20°, 774 mm).

$C_{19}H_{17}O_2N$. Ber. N 4.81. Gef. N 4.99.

α-Phenoxybutyryl-α-naphtalid, $C_6H_5.O.CH(C_2H_5).CO.NH.C_{10}H_7$.

Die Umsetzung von 5.8 g Phenolat und 14.6 g Brombutyrylnaphtalid betrug nach 6-stündigem Kochen in Xylol 92 pCt. Die Aufarbeitung, genau wie zuvor, führte zu dünnen, langen, farblosen, büschelförmig zusammengewachsenen Nadeln, die in Aether etwas leichter, sonst aber sich als ähnlich löslich erwiesen wie die vorige Verbindung. Schmp. 148°, Sdp. 260° bei 15 mm Druck.

0.1740 g Sbst.: 7.0 ccm N (19°, 774 mm).

$C_{20}H_{19}O_2N$. Ber. N 4.59. Gef. N 4.70.

α-Phenoxyisobutyryl-α-naphtalid, $C_6H_5.O.C(CH_3)_2.CO.NH.C_{10}H_7$. 5.95 g Natriumphenolat und 15 g Bromisobutyrylnaphtalid ergaben, mit 150 ccm Toluol 8 Stdn. gekocht, neutrale Reaction und 89.4 pCt. Umsetzung; 11.6 g Phenolat und 29.2 g Naphtalid nach 7 Stdn. in kochendem Xylol: 94 pCt. Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Verkettungsproduct stellt glänzende, farblose, lange, dünne Prismen vom Schmp. 98° dar, deren Löslichkeit ähnlich ist wie die des obigen Isomeren.

0.1614 g Sbst.: 7.0 ccm N (23°, 780 mm).

$C_{20}H_{19}O_2N$. Ber. N 4.59. Gef. N 5.01.

α-Phenoxyisovaleryl-α-naphtalid, $C_6H_5.O.CH(i\text{-}C_3H_7).CO.NH.C_{10}H_7$. In siedender Benzollösung war die Umsetzung ganz ungenügend. In Xylol betrug sie bei Verwendung von 3.5 g α-Bromisovalerylnaphtalid, 1.32 g Natriumphenolat und 50 ccm Xylol nach 8-stündigem Kochen bis zu neutraler Reaction 91.7 pCt. Bei der Verarbeitung der vom Bromnatrium abfiltrirten Xylollösung wurden nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol nur Gemische des Verkettungsproductes mit dem Bromisovalerylnaphtalid erhalten. Zur Trennung dieser beiden Körper musste eine grössere Portion angesetzt werden. 11.37 g Natriumphenolat und 30 g Bromvalerylnaphtalid, mit 100 ccm Xylol gekocht, reagirten zwar nach 4 Stdn. schon neutral, aber die Titration des Broms ergab hier nur eine Umsetzung von 71.5 pCt.

Die Xylollösung wurde mit Natronlauge geschüttelt, geschieden, die wässrig-alkalische Schicht mit Salpetersäure angesäuert (starke milchige Ausscheidung), mit Aether ausgeschüttelt und dann der Aether geschieden, mit Chlorcalcium getrocknet und abdestillirt. Der Rückstand lieferte bei der Rectification 4.27 g Phenol (Fraction 170—185°), das sofort erstarrte. Aus der Xylollösung kamen zunächst bei dem fractionirten Verdampfen 2.75 g Krystalle heraus, die sich als bromhaltig erwiesen, von 146—157° schmolzen und nach dem Umkrystallisiren das Ausgangsmaterial (Schmp. 179°, hier 170°, Brom: gef. 21.6, ber. 26.1 pCt.) lieferten. Nachdem die Mutterlauge nach längerem Stehen keine Krystalle mehr abgesetzt hatte, wurde alles Xylol im Vacuum abgetrieben. Der Rückstand wurde nicht fest. Er wurde daher im Vacuum destillirt. Bei 17 mm Druck vertheilten sich die 10.1 g folgendermaassen:

236—250°: 2.8 g; 250—270°: 4.3 g; Rückstand: 7.7 g schwarzes Harz. Aus der erstarrten Hauptfraction, deren Sdp. bei 259° beobachtet worden war, wurden nach dem Erstarren durch Umkrystallisiren aus Alkohol feine farblose Nadeln vom Schmp. 102° erhalten.

0.1668 g Sbst.: 6.4 ccm N (20°, 730 mm). — 0.2967 g Sbst.: 12,7 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{21}H_{21}O_2N$. Ber. N 4.39. Gef. N 4.52, 4.82.

Hr. stud. J. Feigin stellte die Derivate des β-Naphtylamins dar.

α-Phenoxypropionyl-β-naphtalid
$C_6H_5.O.CH(CH_3).CO.NH.C_{10}H_7$.

Vorversuche hatten ergeben, dass in siedendem Benzol die Umsetzung sehr träge, in Toluol besser, aber auch nicht vollständig vor sich geht. Es wurde daher als Lösungsmittel Xylol verwendet.

10 g Brompropionylnaphtalid reagirten mit 3.47 g Natriumphenolat nach 5-stündigem Kochen neutral. Umsetzung 89 pCt. Nach dem Verdampfen des Xylols hinterblieb ein Oel, welches in der Kälte in schuppige Krystalle überging. Dieselben waren braungefärbt und wurden mit kaltem Alkohol gewaschen, dann aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Farblose Nadeln, Schmp. 117°, löslich in den organischen Solventien, besonders in Benzol.

0.1733 g Sbst.: 7.4 ccm N (20°, 774 mm).

$C_{19}H_{17}O_2N$. Ber. N 4.81. Gef. N 4.96.

α-Phenoxybutyryl-β-naphtalid,
$C_6H_5.O.CH(C_2H_5).CO.NH.C_{10}H_7$.

Die Umsetzung ging in Benzol nur in sehr geringem Betrage vor sich. In siedendem Toluol betrug sie bei Verwendung von 10 g Brombutyrylnaphtylamid nach 4—5 Stdn. 86 pCt. Auch nach acht-

ständigem Kochen war die Menge des Bromnatriums nicht grösser. Die dunkel gefärbte krystallinische Masse, die nach dem Abtreiben des Toluols hinterblieb, wurde wie zuvor gereinigt. Farblose Blättchen, Schmp. 117°. Löslichkeit wie vorstehend.

0.1740 g Sbst.: 7.0 ccm N (19°, 774 mm).

$C_{20}H_{19}O_2N$. Ber. N 4.59. Gef. N 4.79.

α-Phenoxyisobutyryl-β-naphtalid,
$C_6H_5.O.C(CH_3)_2.CO.NH.C_{10}H_7$.

3 g Bromisobutyrylnaphtalid, 1.91 g Natriumphenolat reagirten, mit 50 ccm Toluol gekocht, erst nach 24 Stdn. neutral. Umsetzung 82.2 pCt. Dagegen reagirten 5.14 g Bromkörper, 2.04 g Phenolat, in 50 ccm Xylol gekocht, schon nach einer Stunde neutral. Der Xylollösung wurde, nachdem vom Bromnatrium abfiltrirt war, etwaiges Phenol durch Schütteln mit Natronlauge entzogen. Hierbei schieden sich schon 1.8 g Krystalle ab. Sie wurden durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol bromfrei. Schmp. 157.5°; farblose, sternförmig gruppirte Nadeln. Aus dem Xylolfiltrat kamen noch Antheile desselben Körpers heraus.

0.1764 g Sbst.: 7.1 ccm N (18°, 770 mm).

$C_{20}H_{19}O_2N$. Ber. N 4.59. Gef N 4.71.

α-Phenoxyisovaleryl-β-naphtalid,
$C_6H_5.O.CH(i\text{-}C_3H_7).CO.NH.C_{10}H_7$.

1.35 g Bromisovalerylnaphtalid, 0.51 g Natriumphenolat reagirten, in 50 ccm Toluol gekocht, nach 28 Stdn. noch nicht neutral. Umsetzung 86.2 pCt. Aus der concentrirten Toluollösung schieden sich erst nach tagelangem Stehen im Eisschrank Krystalle aus, die mit Alkohol gewaschen, mit Wasser und Thierkohle gekocht, schliesslich mehrfach aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurden. Farblose, sternförmig gruppirte Nadeln, Schmp. 128°.

0.1660 g Sbst.: 6.3 ccm N (13° 773 mm).

$C_{21}H_{21}O_2N$. Ber. N 4.39. Gef. N 4.56.

In der Löslichkeit unterscheidet sich auch dieser Körper fast garnicht von den vorhergehenden, indem er in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff löslich, in Benzol leicht löslich ist.

Die Verkettungszahlen für die α-Phenoxyfettsäurenaphtalide sind nach einstündigem Kochen in Benzol folgende:

	α-Naphtalid	β-Naphtalid
Propion-	54.5—55.6 pCt.	27.8—32.4 pCt.
Butter-	47.7—48.6 »	22.0—22.6 »
Isobutter-	49.8—51.0 »	30.1—33.6 »
Isovaler-	16.2—19.1 »	13.2—13.5 »

Die β-Gruppe wirkt demnach bei allen vieren störender als die α-Gruppe. Die Fettsäurekette deprimirt am meisten in der Form des Isovalerskeletts und in der β-Reihe bei dem Normalbuttersäurerest. Der Isobuttersäurerest dagegen kommt dem Propionsäurerest sehr nahe (α) bezw. erreicht dessen Werth (β) und ist bei α dem Normalbuttersäurerest gleich, bei β entschieden besser als der normale.

Meinen Assistenten, den HHrn. Ingenieur-Chemiker F. Reinfeld und Dr. R. Koch, danke ich auch an dieser Stelle bestens für die treffliche Unterstützung bei den in dieser und der vorstehenden Abhandlung mitgetheilten Versuchen.

287. D. Vorländer und B. Drescher: Acylderivate der Indoxylsäure und des Indoxyls.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Seit der kurzen Mittheilung Baeyer's über die Acetylverbindung des Indoxylsäureäthylesters [1]) im Jahre 1881 sind weitere Arbeiten über die Acylirung von Indoxylsäureester, Indoxylsäure und Indoxyl nicht bekannt geworden.

Acylderivate der Indoxylsäureester.

(nach Versuchen von F. Teller.)

Durch Schütteln der alkalischen Lösung oder durch Erhitzen der trocknen Indoxylsäureester mit Essigsäureanhydrid erhielten wir Monoacetindoxylsäureester.

Der Methylester schmilzt bei 143—144°, der Aethylester bei 136°. Die Ester krystallisiren aus Alkohol in Nadeln und geben keine Eisenchloridreaction.

Methylester, $C_{12}H_{11}NO_4$. Ber. C 61.8, H 4.7, N 6.0.
Gef. » 61.7, » 4.9, » 6.3.

Aethylester, $C_{13}H_{13}NO_4$. Ber. N 5.7. Gef. N 5.8.

Monobenzoylindoxylsäureester gewinnt man durch Benzoylirung der Indoxylsäureester nach Baumann-Schotten; der Methylester krystallisirt aus Methylalkohol in flachen Nadeln; Schmp. 160°.

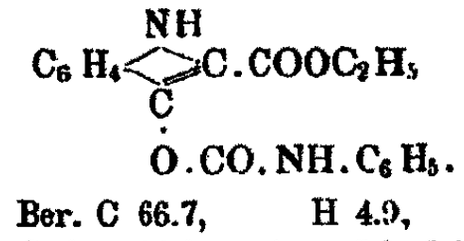
$C_{17}H_{13}NO_4$. Ber. C 69.2, H 4.4, N 4.7.
Gef. » 68.9, » 4.6, » 5.0.

Der Aethylester schmilzt bei 163°.

$C_{18}H_{15}NO_4$. Ber. C 69.9, H 4.8, N 4.5.
Gef. » 69.7, » 5.0, » 4.7.

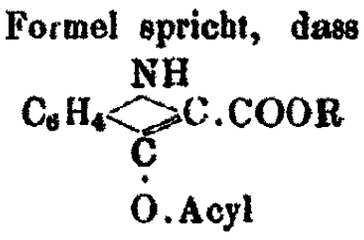
[1]) Diese Berichte 14, 1742 [1881].

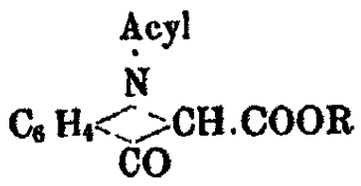
Beim Erwärmen von Indoxylsäureäthylester mit 1 oder 2 Mol.-Gew. Phenylcyanat entsteht die Monophenylcyanatverbindung. Sie wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt; farblose lange Nadeln; Schmp. 187—189°. Die Verbindung zersetzt sich allmählich beim Kochen mit Weingeist unter Rückbildung von Indoxylsäureäthylester; sie ist demnach wahrscheinlich ein Carbanilsäureester:



$C_{18}H_{16}N_2O_4$. Ber. C 66.7, H 4.9, N 8.6.
Gef. » 66.3, 66.4, » 5.3, 5.4, » 8.9, 9.0.

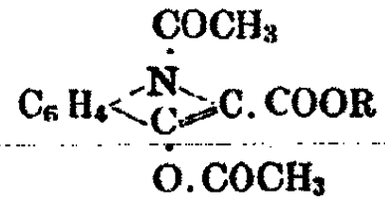
Da die Monoacylderivate sich in Alkalilauge nicht auflösen und nicht mit Eisenchlorid reagiren, so sind sie entweder als *O*-Acylderivate (I) oder als Ketoformen der *N*-Acylderivate (II) aufzufassen. Für die erste Formel spricht, dass die Acylderivate aus der alkalischen

I. 

II. 

Lösung der Indoxylsäureester, also in Gegenwart der phenolisirend wirkenden Alkalilauge, hervorgehen; zu Gunsten der zweiten Formel kann man anführen, dass die Acylderivate sich unter den üblichen Bedingungen nicht nitrosiren lassen [1]).

Durch Kochen der Indoxylsäureester mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bilden sich Diacetylverbindungen, deren Constitution



kaum zweifelhaft ist.

Diacetindoxylsäuremethylester krystallisirt aus Methylalkohol in Blättchen; Schmp. 83—84°.

$C_{14}H_{13}NO_5$. Ber. C 61.1, H 4.7, N 5.1, CH_3 5.4, CH_3CO 31.3.
Gef. » 61.0, » 5.0, » 5.3, » 5.5, » 30.5.

Der Diacetäthylester bildet Nadeln. Schmp. 82°.

$C_{15}H_{15}NO_5$. Ber. C 62.3, H 5.2, N 4.8.
Gef. » 61.9, » 5.5, » 4.8.

Acylderivate der Indoxylsäure.

Bezüglich der Constitutionsbestimmung der Monoacylindoxylsäuren ergeben sich ähnliche Schwierigkeiten wie bei den Estern. Doch

[1]) Vergl. Baeyer, diese Berichte 15, 781 [1882].

kommt bei den Säuren die N-Acylirung mehr in Frage als bei den Estern, zumal wenn man das Verhalten der Phenylglycincarbonsäure und ihrer Ester zum Vergleich heranzieht. Salze der Phenylglycincarbonsäure werden beim Schütteln ihrer wässrigen Lösung mit Essigsäureanhydrid leicht am Stickstoff acetylirt; die Ester widerstehen oft der Einwirkung von Essigsäureanhydrid, sodass man nach einstündigem Kochen von Phenylglycincarbonsäurediäthylester mit überschüssigem Essigsäureanhydrid noch unveränderten Diäthylester vorfindet.

Das Acylirungsverfahren durch Schütteln alkalischer Indoxylsäurelösungen mit Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid und Benzoylchlorid erwies sich als besonders geeignet zur Darstellung von Acylindoxylsäuren, deren Alkalisalze während des Schüttelns krystallinisch ausfallen. Die so dargestellten Acylsäuren stimmen in ihrem Verhalten mit denjenigen überein, welche man durch Acylirung von trockner Indoxylsäure in Abwesenheit von Alkalien erhält; wenigstens konnten Unterschiede bisher nicht nachgewiesen werden.

Monoacetindoxylsäure schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei etwa 175° unter Zersetzung; ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt; sie krystallisirt unverändert aus salpetrigsäurehaltigem Wasser aus.

$C_{11}H_9NO_4$.	Ber.	C 60.3,	H 4.1,	N 6.4,	CH_3CO	19.6.
	Gef.	» 60.6, 60.6,	» 4.3, 4.2,	» 6.8, 6.4,	»	19.3.

Monopropionylindoxylsäure, $C_{12}H_{11}NO_4$, schmilzt bei 163°, Monobenzoylindoxylsäure, $C_{16}H_{11}NO_4$, bei 196°.

Beim Kochen von Indoxylsäure und Acetindoxylsäure mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid spaltet sich Kohlensäure ab und man erhält Diacetindoxyl [1]), $C_{12}H_{11}NO_3$, Schmp. 82°; lange Nadeln aus kochendem Wasser.

CH_3CO. Ber. 39.6. Gef. 39.9.

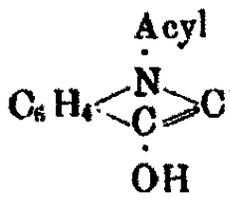
Acylderivate des Indoxyls.

Beim Erhitzen von trockner Indoxylsäure im Oelbad auf ca. 120° oder beim Kochen der Säure mit Wasser verharzt ein grosser Theil des gebildeten Indoxyls. In krystallinischem Zustande erhält man das Indoxyl, wenn Indoxylsäure mit der 20-fachen Menge Wasser auf 70—80° bis zur Beendigung der Kohlensäureentwickelung erwärmt wird. Beim Einstellen der Flüssigkeit in Eis scheidet sich ein Krystallbrei aus; hellgelbe, flache Prismen; Schmp. gegen 85°. Das krystallinische Product zeigt sämmtliche, von Baeyer angegebenen Reactionen

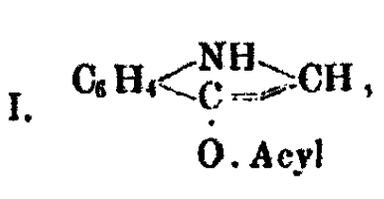
[1]) Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer & Co. (B. Heymann) D. R. P. No. 113240.

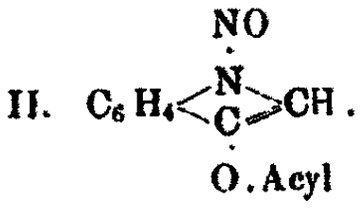
des Indoxyls [1]). Eine alkoholische Indoxyllösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelroth.

Durch Acylirung des freien Indoxyls wurden Monoacylderivate dargestellt, die sich in Alkalilauge auflösen und als *N*-Acylderivate anzusprechen sind:



Durch Einwirkung von Acylirungsmitteln auf die wässrige, alkalische Lösung von Indoxylsalzen bilden sich isomere, in Alkalilauge unlösliche Monoacylderivate, welche wir für *O*-Acylindoxyle (I) halten, da sie mit salpetriger Säure *N*-Nitrosoverbindungen (II) geben:





N-Acetindoxyl [2]) bildet sich während ½-stündigen Stehens einer Lösung von Indoxyl in Essigsäureanhydrid. Es krystallisirt aus heissem Wasser in flachen Nadeln oder Spiessen; Schmp. 136° nach vorhergehendem Sintern. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

$C_{10}H_9NO_2$. Ber. C 68.6, H 5.1.
Gef. » 68.6, » 5.4.

Beim Schütteln einer Lösung des *N*-Acetindoxyls in stark verdünnter Kalilauge mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Niederschlag von Diacetindoxyl, Schmp. 82°.

O-Acetindoxyl fällt krystallinisch aus bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf eine alkalische, wässrige Indoxyllösung. Es ist in kaltem Wasser schwerer löslich als *N*-Acetindoxyl und krystallisirt in Blättchen. Schmp. 126°. Die alkoholische Lösung giebt keine Färbung mit Eisenchlorid. Die Lösung in Eisessig färbt sich mit wenig concentrirter Salpetersäure oder Bromwasser dunkel violettroth.

$C_{10}H_9NO_2$. Ber. C 68.6, H 5.1, N 8.0, Mol.-Gew. 175.
Gef. » 68.7, 68.4, » 5.5, 5.4, » 8.1, » 182.

N-Nitroso-*O*-Acetindoxyl, dargestellt durch Zusatz von Natriumnitrit und Wasser zur Lösung des *O*-Acetindoxyls in Eisessig, krystallisirt in hellgelben Nadeln und schmilzt bei 83°. Es ist in

[1]) Diese Berichte 14, 1744 [1881]; 16, 2188 u. folg. [1883]; 26, 226 [1893].

[2]) vgl. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (Heymann und Herre) D. R. P. 108761.

kalter Alkalilauge unlöslich; mit heisser Alkalilauge entsteht eine Indoxyllösung. Mit Phenol-Schwefelsäure giebt es die Liebermann-sche Reaction.

$C_{10}H_8N_2O_3$. Ber. C 58.8, H 3.9, N 13.7, Mol.-Gew. 204.
Gef. » 58.2, » 4.4, » 13.5, » 203.

Diacetiudoxyl entsteht bei der Einwirkung von kochendem Essigsäureanhydrid auf Indoxyl oder *N*-Acetindoxyl. Die *O*-Acetylverbindung wird wie Monoacetindoxylsäureester und Diacetylindigweiss (s. unten) von kochendem Essigsäureanhydrid schwer angegriffen. Die weitere Acetylirung des *O*-Acetindoxyls zum Diacetindoxyl erfolgt leicht mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid.

Andere Acylderivate des Indoxyls, isomere Propionyl-, Benzoyl- und Phenylcyanat-Verbindungen sollen zunächst in der Dissertation von Bruno Drescher ausführlicher beschrieben werden.

Acylderivate des Indigweiss.

Man konte erwarten, dass aus Indigweiss in ähnlicher Weise wie aus Indoxyl isomere *N*- und *O*-Diacylverbindungen entstehen würden. Wir erhielten aber durch Einwirken von Essigsäureanhydrid auf alkalische Indigweisslösungen, die von Liebermann und Dickhuth als Keto-Form des *N*-Diacetindigweiss beschriebene Verbindung[1]), und durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf freies Indigweiss die gleiche Verbindung, allerdings nur in geringer Menge neben anderen Producten

Durch Schütteln von Indigoküpen mit Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Benzoylchlorid, Chlorkohlensäureester u. a. gewinnt man Diacylderivate des Indigweiss in fast quantitativer Ausbeute.

Das in Alkalilauge unlösliche Diacetindigweiss stellen wir in folgender Weise dar:

20 g Indigo werden mit 20 g Aetznatron, 600 ccm Wasser und 20 g Zinkstaub im Kolben unter Leuchtgas durch Erhitzen im Wasserbade reducirt. Man kühlt dann die Lösung durch Einstellen in Eis ab und acetylirt durch Schütteln mit ca. 60 ccm Essigsäureanhydrid, welches man portionenweise mit kleinen Mengen 20-procentiger Natronlauge hinzufügt, bis eine Probe des als grauweisser Niederschlag abgeschiedenen Diacetindigweiss luftbeständig ist. Das mit Zink vermischte Product wird von der essigsauren Flüssigkeit abgesaugt, mit Wasser gewaschen und wiederholt mit je 75 ccm Aceton ausgekocht. Aus der Acetonlösung fällt das Diacetindigweiss auf Zusatz von Wasser krystallinisch aus.

Um ein zinkfreies Product zu gewinnen, kann man die alkalische Indigweisslösung vor dem Zusatz des Essigsäureanhydrids durch Abheben in einen mit Leuchtgas gefüllten Kolben vom Zinkschlamm trennen, oder man acetylirt

[1]) Liebermann. diese Berichte 21, 442 Anm. [1888]. Liebermann und Dickhuth, ebenda 24, 4130 [1891]. Dickhuth, Diss., Jena 1893.

statt der Zinkalkaliküpe eine Hydrosulfitküpe, welche man aus 20 g Indigo, 240 g 12-procentiger Natronlauge, 600 g concentrirter Hydrosulfitlösung[1]) und 200 ccm Wasser bei 40 – 50° bereitet.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aceton und Wasser mit Thierkohle wird das Diacetindigweiss vollkommen farblos: weisse Nadeln; beim Erhitzen färbt es sich gegen 205° violet und schmilzt unter Zersetzung zwischen 215° und 230°, je nach der Art des Erhitzens.

$C_{20}H_{16}N_2O_4$. Ber. C 69.0, H 4.6, N 8.0, CH_3CO 24.7.
Gef. » 69.1, » 5.1, » 8.2, » 25.4.

Die Eisessiglösung färbt sich mit wenig concentrirter Salpetersäure oder Bromwasser rothviolet. Durch Oxydation mit salpetriger Säure bildet sich die rothe Verbindung, welche von Liebermann und Dickhuth als Diacetylindigo[2]) beschrieben wird.

Das Diacetindigweiss ist sehr beständig gegen kochendes Essigsäureanhydrid, wird jedoch durch Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in das bei etwa 258° schmelzende Tetraacetindigweiss[3]) verwandelt.

Man kocht 8 g Diacetindigweiss mit 8 g wasserfreiem Natriumacetat und 40 ccm Essigsäureanhydrid ½ Stunde über freiem Feuer, wobei die Tetraacetylverbindung als schweres Krystallpulver theilweise ausfällt. Dann zerlegt man das Essigsäureanhydrid mit Wasser und kocht das Rohproduct wiederholt mit Eisessig aus. Beim Erkalten der Eisessiglösung erhält man die Verbindung in Form kleiner, weisser Krystalle; Schmp. 256° nach vorhergehendem Sintern; Ausbeute 4.1 g.

$C_{24}H_{20}N_2O_6$. Ber. C 66.7, H 4.6, CH_3CO 39.8.
Gef. » 67.0, » 5.2, » 40.7.

Der Versuch wurde sowohl mit dem auf nassem Wage dargestellten, als auch mit dem nach Liebermann's Vorschrift gewonnenen Diacetindigweiss ausgeführt.

Dipropionylindigweiss schmilzt bei etwa 218° nach vorhergehender Zersetzung.

$C_{22}H_{20}N_2O_4$. Ber. C 70.2, H 5.3, N 7.5.
Gef. » 69.9, » 5.4, » 7.7.

Dibenzoylindigweiss zersetzt sich gegen 240°.

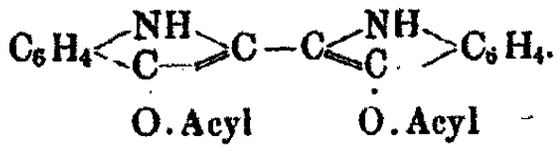
$C_{30}H_{20}N_2O_4$. Ber. C 76.3, H 4.2.
Gef. » 76.4, » 4.7.

Braunrothe Krystalle (Dibenzoylindigo ?) entstehen durch Oxydation des in Eisessig suspendirten Dibenzoylindigweiss mit salpetriger Säure; Zersetzungspunkt oberhalb 200°.

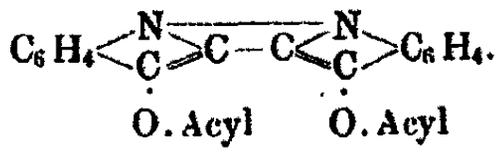
[1]) 1 L käufliche, mit schwefliger Säure frisch gesättigte Natriumbisulfitlösung (spec. Gewicht 1.37) wird mit einem Zinkbrei aus 130 g Zinkstaub und 500 ccm Wasser unter Eiskühlung reducirt, mit Wasser auf 1.9 L Gesammtvolum verdünnt, mit 600 ccm 20-procentiger Kalkmilch vermischt und nach 12-stündigem Stehen vom Niederschlag abgehoben.

[2]) Diese Berichte 24, 4131 [1891]. [3]) Ebenda S. 4134.

Nach ihrer Entstehung und nach ihrem Verhalten gehören die genannten Diacylderivate des Indigweiss zu derselben Art von Verbindungen wie die *O*-Acylindoxyle; sie würden demnach folgende Constitution haben:



Dem widerspricht jedoch die Existenz der eigenartig roth gefärbten Oxydationsproducte, Diacetylindigo, Dibenzoylindigo u. A. Wir sind im Begriff, diese Oxydationsproducte ausführlicher zu untersuchen, da wir es für möglich halten, dass bei der Oxydation des *O*-Diacetylindigweiss das NH angegriffen wird unter Bildung von rothen, dem Indigo nahe stehenden Azinfarbstoffen, z. B.:

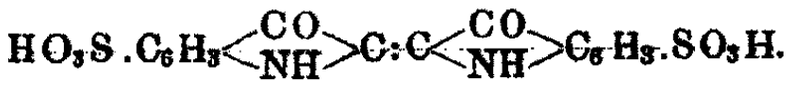


288. D. Vorländer und Ph. Schubart: Ueber die Constitution des Indigocarmins.

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

Von der Stellung der Sulfogruppen im Indigocarmin, dem durch Sulfurirung von Indigo dargestellten Farbstoff, ist bisher nur bekannt, dass je eine der beiden Sulfogruppen in je einem Benzolkern steht:



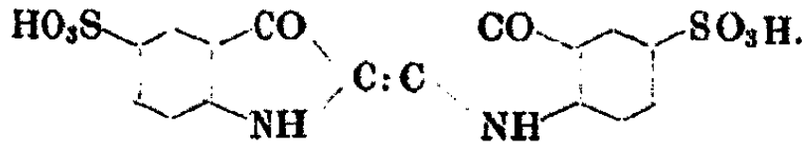
Dies ergiebt sich aus einer Mittheilung von G. und A. Schlieper [1]), dass Indigocarmin von Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu Isatinmonosulfosäure,

oxydirt wird.

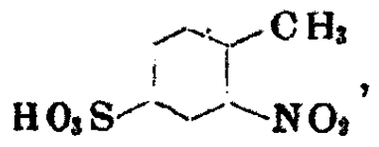
Um zu ermitteln, in welcher Beziehung das SO_3H zum steht, haben wir die Synthese isomerer Indigodisulfosäuren von bestimmter Constitution ausgeführt und unsere Sulfosäuren mit dem käuflichen Indigocarmin verglichen. Wir fanden, dass die 1.2.5-Disulfosäure, deren Sulfogruppen die Parastellung zum

[1]) Ann. d. Chem. 120, 1 [1861].

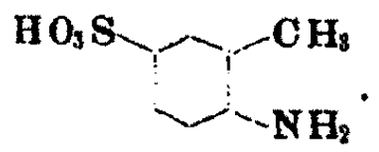
NH einnehmen, mit Indigocarmin identisch ist. Der Farbstoff hat demnach die folgende Constitution:



Als Ausgangsmaterialien für die Synthesen verwendeten wir einerseits *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfosäure[1]) (1.2.4-Säure),



welche durch Sulfurirung von *o*-Nitrotoluol dargestellt war, andererseits die durch Sulfurirung von *o*-Toluidin entstehende *o*-Amidotoluol-*m*-sulfosäure[2]) (1.2.5-Säure),



Nach der Reduction der 1.2.4-Nitrosäure mit Schwefelammonium wurden die isomeren Amidosulfosäuren durch Erhitzen ihrer neutralen Alkalisalzlösungen mit chloressigsaurem Alkali zunächst in die isomeren *o*-Tolylglycinsulfosäuren,

übergeführt, deren Monoalkalisalze beim Erkalten oder Abdunsten der Flüssigkeit auskrystallisiren.

Mononatriumsalz der 1.2.4-Tolylglycinsulfosäure; prismatische Krystalle; enthält nach dem Umkrystallisiren aus wenig Wasser der Titration zu Folge 5 Mol. Krystallwasser, von denen neben concentrirter Schwefelsäure im Vacuum 4 Mol. entweichen. Beim Erhitzen auf 90—100° wird das Salz wasserfrei, erleidet jedoch geringe Zersetzung.

$C_9H_{10}O_5NSNa + 5\,H_2O$.

Ber. $5\,H_2O$ 25.2, $4\,H_2O$ 20.2, S 8.9, Na 6.4.
Gef. » 26.5, » 20.6, » 9.0, » 6.3.
Aeq.-Gew. ber. 357, gef. 358, 369.

Monokaliumsalz der 1.2.4-Tolylglycinsulfosäure; verliert im Exsiccator nicht an Gewicht; enthält wahrscheinlich 1 Mol. Krystallwasser.

$C_9H_{10}O_5NSK + H_2O$. Ber. K 12.9. Aeq.-Gew. 301.
Gef. » 12.1. » » 304.

Alkalisalze der 1.2.5-Tolylglycinsulfosäure sind in Wasser sehr leicht löslich; sie wurden bisher nicht in genügend reinem Zustand dargestellt.

---

[1]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. d. Chem. 155, 8 [1869].
[2]) Nevile und Winther, diese Berichte 13, 1941 [1880].

Aus den Tolylglycinsulfosäuren haben wir dann durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung die isomeren Phenyl glycincarbonsulfosäuren gewonnen

$$HO_3S.C_6H_3\begin{cases}COOH\\NH.CH_2.COOH\end{cases}$$

Während der Oxydation wurde die stickstoffhaltige Seitenkette durch Nitrosirung nach den Angaben von Vorländer und von Schilling geschützt[1]). Beim Sättigen der alkalischen Oxydationsflüssigkeit mit Schwefeldioxyd entstehen die Alkalisalze der Carbonsulfosäuren als krystallinische Niederschläge.

Da aus Wasser Mischungen von Monoalkali- und Dialkali-Salzen ausfallen, so wurden die Alkalisalze durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser gereinigt; Nadeln oder prismatische Krystalle; die wässrige Lösung fluorescirt blauviolet und wird durch Eisenchlorid braun oder rothbraun gefärbt. Die Kaliumsalze sind viel schwerer löslich als die Natriumsalze.

Monokaliumsalz der 1.2.4-Phenylglycincarbonsulfosäure enthält Krystallwasser, welches im Exsiccator grösstentheils entweicht.

$C_9H_8O_7NSK + 2\,H_2O$.

Ber. $2\,H_2O$ 10.3. Aeq.-Gew. 174.5.
Gef. » 9.1. » » 172, 171, 173.

Mononatriumsalz der 1.2.5-Phenylglycincarbonsulfosäure krystallisirt mit 3 oder 4 Mol. Wasser.

$C_9H_8O_7NSNa + 4\,H_2O$.

Ber. H_2O 19.5, Na 6.2. Aeq.-Gew. 184.5.
Gef. » 18.0, » 6.3, 6.2. » » 186, 174.

Monokaliumsalz der 1.2.5-Phenylglycincarbonsulfosäure krystallisirt wasserfrei.

$C_9H_8O_7NSK$. Ber. K 12.5, S 10.2. Aeq.-Gew. 156.5.
Gef. » 11.8, » 10.2, 10.6. » » 165.

Durch Condensation der entwässerten Kaliumsalze der Carbonsulfosäuren mit Natriumacetat und kochendem Essigsäureanhydrid nach Heymann[2]), durch Zerlegung des gebildeten Indoxylzwischenproductes mit stark verdünnter Alkalilauge und durch Aussalzen mit Kochsalz erhielten wir schliesslich die Natriumsalze der isomeren Indigodisulfosäuren[3]) als flockige blaue Niederschläge.

Das 1.2.5-disulfosaure Natrium ist als Niederschlag oder in Lösung blau; das 1.2.4-disulfosaure Salz erscheint rothstichig und in Lösung grünlich blau gefärbt. Entsprechende Unterschiede sieht man an den Absorptionsstreifen im Spectralapparat: Die Lösung des 1.2.5-Salzes lässt in vollkommener Uebereinstimmung mit Indigocarmin[4]) das Roth

[1]) Diese Berichte 34, 1646 [1901].

[2]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D. R. P. 113240.

[3]) Ueber die Synthese des 1.2.4-Indigodisulfamids, vergl. Naumann, Diss. Halle 1900.

[4]) Aus synthetischem Indigo der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

zwischen B und C fast ungeschwächt hindurch; die Lösung des 1.2.4-Salzes absorbirt jedoch den grössten Theil des Rothes.

Wichtig für die Identificirung mit Indigocarmin ist das Verhalten der verdünnten Farbstofflösungen gegen Baryum- und Blei-Salze, welche mit 1.2.5-Sulfosäure und ebenso mit Indigocarmin schwer lösliche Niederschläge bilden, während 1.2.4-Sulfosäure nicht gefällt wird. Basische Bleiacetatlösung erzeugt mit beiden Sulfosäuren flockige Niederschläge; der Niederschlag aus 1.2.5-Sulfosäure ist wie beim Indigocarmin im grösseren Ueberschuss der Bleilösung unlöslich; der Niederschlag aus 1.2.4-Sulfosäure löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels klar auf und bleibt auch nach längerem Stehen in Lösung. Dass die synthetischen Sulfosäuren die bekannten Reactionen der Indigolösungen mit Alkalien oder mit Oxydations- und Reductions-Mitteln zeigen, bedarf keiner näheren Ausführung.

289. O. Piloty und B. Graf Schwerin: Ueber das Nitril der Nitrosoisobuttersäure und seine Derivate.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 6. Juni 1901.)

Das Nitrosooctan, welches in einer früheren Mittheilung geschildert wurde und die demselben homologen einfachen Nitroso-Kohlenwasserstoffe, sind bisher so schwer zugänglich, und andererseits enthalten die Halogennitrosokohlenwasserstoffe, die andere Klasse der bisher bekannten Nitrosoverbindungen der Fettreihe, so reactionsfähige Gruppen neben der Nitrosogruppe, dass das Studium derjenigen Eigenschaften der Verbindungen, welche auf Rechnung der Nitrosogruppe allein zu setzen sind, unmöglich gemacht oder sehr erschwert ist.

Die Misserfolge bei den Versuchen, die Nitrosogruppe beispielsweise mit Aminen oder Ammoniak zu condensiren, sind zum Theil auf diesen Umstand zurückzuführen.

Wir haben in den Derivaten der Nitrosoisobuttersäure Substanzen gefunden, welche einerseits leicht zugänglich sind, andererseits die oben genannten Schwierigkeiten, wenigstens zum Theil zu umgehen gestatten. Wir haben die Beschreibung dieser Producte in eine präparative Studie zusammengefasst, weil wir eine nachfolgende Mittheilung über die Bildung neuer merkwürdiger Verbindungen mit der Beschreibung des präparativen Materials nicht belasten wollten. Ausserdem verdienen die im Nachfolgenden zu beschreibenden Verbindungen auch an und für sich ein gewisses Interesse, weil sie die

bisher auf relativ noch wenige Mitglieder beschränkte, merkwürdige Klasse der Nitrosoverbindungen durch neue Individuen bereichern und damit unsere Kenntniss der Letzteren vertiefen.

Es mag vorerst kurz der Inhalt der nachfolgenden experimentellen Untersuchung angegeben werden.

Es wurde durch Einwirkung oxydirender Agentien, beispielsweise von Chlor, auf das Nitril der Hydroxylaminoisobuttersäure, dasjenige der Nitrosoisobuttersäure von der Formel $(CH_3)_2C<^{NO}_{CN}$ gewonnen.

Es wurde ferner das entsprechende Nitroderivat erhalten und dessen Verseifung zur Nitroisobuttersäure versucht. Die Verwandlung des Nitroso- in das Nitro-Derivat ist begleitet von Nebenerscheinungen, welche auf die Selbstzersetzung des Nitrosonitrils zurückzuführen und welche so complicirt sind, dass ihr innerer Zusammenhang noch nicht völlig aufgeklärt werden konnte; die genannten Erscheinungen führten zu einem Körper von der Zusammentetzung $C_{12}H_{18}N_4O$, dessen Natur noch nicht ermittelt ist.

Endlich wurden an der Nitrilgruppe der Hydroxylaminoisobuttersäure Reactionen vorgenommen, welche zu dem entsprechenden Imidoäther, dem Amidin, dem Säureester und Amid führten; Verbindungen, welche sämmtlich leicht in Nitrosokörper verwandelt werden konnten.

Im Gegensatz zu den bisher gemachten Erfahrungen mit den Nitrosoverbindungen hat man es hier theilweise mit Körpern von so grosser Stabilität, von so ausgezeichneten Eigenschaften zu thun, dass sie sich in hervorragender Weise zum Studium dieser Körperklasse eignen.

Nitril der Nitrosoisobuttersäure.

Dieses Nitril wurde früher schon von dem Einen von uns beschrieben[1]). Seine Beschreibung selbst, sowie diejenige seiner Darstellung war nur unvollkommen und soll im Folgenden ergänzt werden. Das von W. v. Miller und Plöchl[2]) entdeckte Hydroxylaminoisobuttersäurenitril wird zur Darstellung der Nitrosoverbindung in der 10-fachen Menge Wasser gelöst, in diese Lösung bei 0^0 unter Eiskühlung Chlor eingeleitet, bis nach heftigem Umschütteln der Flüssigkeit ein bleibender Geruch nach Chlor bemerkbar wird.

Die Flüssigkeit färbt sich dabei intensiv blau, und es scheiden sich tiefblau gefärbte Oeltropfen ab, welche indess bald krystallinisch erstarren und sich beim tüchtigen Schütteln zu himmelblauen festen Knollen zusammenballen. Dieselben wurden abfiltrirt, zerkleinert und auf dem Thonteller getrocknet.

Die Substanz ist dann völlig rein und die Ausbeute an reiner Substanz fast quantitativ.

---

[1]) Diese Berichte 31, 1878 [1898]. [2]) Diese Berichte 25, 2070 [1892].

Die analytischen Angaben über die Substanz sind schon früher gemacht worden. (l. c.)

Sie ist ausserordentlich flüchtig und schmilzt bei ca. 53° zu einer blauen Flüssigkeit, welche sofort sich zu zersetzen beginnt. Sie ist völlig unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, indem die Flüssigkeit eine tiefblaue Farbe annimmt. Aber selbst aus der ziemlich concentrirten Lösung krystallisirt die Substanz nicht wieder unzersetzt heraus.

Der Körper ist nur kurze Zeit beständig, beim Stehen, zumal in feuchtem Zustande, verwandelt er sich bald in eine blaue Flüssigkeit, welche dann unter Entwickelung von Oxyden des Stickstoffs farblos wird, und aus welcher sich nach einiger Zeit Krystalle von der Form rhombischer Tafeln abscheiden.

Dieser Zufall ist nicht ohne Interesse, denn es ist eine Art Autoxydation, etwa wie diejenige des chlorsauren Kaliums bei höherer Temperatur, das in überchlorsaures Kalium, Chlorkalium und Sauerstoff zerfällt. Auch hier ist im Wesentlichen das Product der Reaction, ein Körper von höherem Sauerstoffgehalt (das Nitroisobuttersäurenitril) und ein solcher von niedrigerem Sauerstoffgehalt (der Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}N_4O$). Dabei entwickelt sich ein Gas, welches im Wesentlichen aus Stickoxyd besteht. Der Körper $C_{12}H_{18}N_4O$ ist identisch mit dem krystallinisch erstarrenden Rückstand, welchen der Eine von uns (l. c.) bei der Destillation des Nitroisobuttersäurenitrils erhalten hatte. Die Natur dieses Körpers ist noch nicht festgestellt.

Behandelt man das Nitrosonitril in der Eiskälte mit ganz concentrirter Salzsäure, so wird dasselbe quantitativ zu dem Nitrosoisobuttersäureamid vom Schmelzpunkt 158° verseift, welches auch auf anderem Wege erhalten worden ist und später genauer beschrieben werden wird.

Von concentrirter Salpetersäure wird das Nitrosonitril zum Nitronitril oxydirt, daneben entsteht wiederum durch partielle Selbstzersetzung der Körper $C_{12}H_{18}N_4O$.

Man gewinnt die Nitroverbindung am besten dadurch, dass man sie mit Dampf übertreibt, das Dampfdestillat ausäthert und den Rückstand des ätherischen Extractes der Destillation unterwirft.

Die Eigenschaften der Nitroverbindung sind schon früher (l. c.) beschrieben worden.

Nitro-isobuttersäureamid, $(CH_3)_2C(NO_2)CO.NH_2$.

Dasselbe entsteht, wenn man das Nitronitril mit bei 0° gesättigter Salzsäure schüttelt.

Das Amid fällt dann in perlmutterglänzenden Blättchen aus, durch Eindampfen der salzsauren Mutterlauge im Vacuum wird noch

eine weitere Quantität erhalten. Die Ausbeute beträgt im Ganzen 75 pCt. der Theorie.

Die Substanz ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in Aether schwerer löslich und kann aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt werden. Ihr Schmelzpunkt ist 117—118°.

0.2545 g Sbst.: 0.3434 g CO_2, 0.1455 g H_2O. — 0.1385 g Sbst.: 25.15 ccm N (12.5°, 765 mm).

$C_4H_8N_2O_3$. Ber. C 36.4, H 6.1, N 21.8.
Gef. » 36.8, » 6.3, » 21.6.

Versucht man das Amid zur Säure zu verseifen, dadurch dass man dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so wird zwar wahrscheinlich zwischenliegend Säure gebildet. Indessen ist dieselbe nicht auf diesem Wege isolirbar, die Producte der Reaction sind vielmehr Kohlensäure, Aceton und Stickoxydul, indem die Säure zerfällt im Sinne der folgenden Gleichung:

$$2\,(CH_3)_2C(NO_2)COOH \dashrightarrow 2\,(CH_3)_2CO + 2\,CO_2 + N_2O + H_2O.$$

Nitroso-isobuttersäureamid, $(CH_3)_2C(NO).CO.NH_2$.

Als Ausgangspunkt diente das Hydroxylaminoisobuttersäureamid. Dasselbe ist schon von v. Miller und Münch[1]) beschrieben worden. Weit schneller und mit besserer Ausbeute als nach der Vorschrift dieser beiden Forscher erhält man dasselbe aber nach folgendem Verfahren. In die Lösung von Hydroxylaminoisobuttersäurenitril in der 10-fachen Menge Wasser, wird bei 0° Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Es fällt alsdann das Chlorhydrat des Amids in fast quantitativer Ausbeute sofort rein heraus und zeigt den Schmp. ca. 210° unter Zersetzung, welcher gut übereinstimmt mit dem von den HHrn. v. Miller und Münch angegebenen.

Zur Darstellung des Nitrosoamids wird in die Lösung von 10 g Hydroxylaminverbindung in 40 ccm Wasser, bei 0° Chlor eingeleitet. Die Lösung färbt sich zuerst blau, nach kurzer Zeit beginnt aber das Ausfallen der schön krystallisirten Nitrosoverbindung, während sich die Lösung entfärbt. Ausbeute quantitativ.

Schmp. ca. 158° unter Zersetzung.

0.1400 g Sbst.: 0.2103 g CO_2, 0.0930 g H_2O. — 0.1612 g Sbst.: 36.2 ccm N (21°, 717.8 mm).

$C_4H_8N_2O_2$. Ber. C 41.3, H 6.9, N 24.1.
Gef. » 41.0, » 7.3, » 24.1.

Die Substanz löst sich in kochendem Wasser schwer unter schwacher Zersetzung und Blaufärbung der Flüssigkeit und fällt beim Abkühlen in derben, prismatischen Krystallen fast vollkommen wieder aus. In Alkohol ist sie sehr schwer löslich, noch schwerer in Aether,

[1]) Diese Berichte 26, 1552 [1893].

von warmem Eisessig wird sie ziemlich leicht, aber unter partieller Zersetzung aufgenommen.

Hydroxylamino-isobuttersäure-äthylimidoäther-Dichlorhydrat, $(CH_3)_2C(NH.OH).C(:NH)OC_2H_5$, 2 HCl.

100 g Hydroxylaminoisobuttersäurenitril werden in 900 ccm absolutem Alkohol aufgelöst und die Lösung bei 0° mit durch Chlorcalcium sorgfältig getrockneter Salzsäure gesättigt.

Das Dichlorhydrat des Imidoäthers fällt dann in einer Ausbeute von ca. 95 pCt. der Theorie aus und ist völlig rein, wenn man dasselbe auf Thontellern rasch trocknet; es schmilzt unter Zersetzung bei ca. 108°.

Ohne Salzsäure- resp. Stickstoff-Verlust in Form von Salmiak lässt sich die Verbindung aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiren.

In Wasser beispielsweise löst sich die Substanz leicht, verwandelt sich dabei aber unter Abgabe von Salmiak in den Hydroxylaminoisobuttersäureäthylester, ein in Wasser lösliches grünliches Oel, welches beim Erwärmen blau wird und sich an der Luft allmählich in den Nitrososäureester zu verwandeln scheint.

0.1512 g Sbst.: 0.1845 g CO_2, 0.1087 g H_2O. — 0.1425 g Sbst.: 17.2 ccm N (21.5°, 717.2 mm).

$C_6H_{16}N_2O_2Cl_2$. Ber. C 32.8, H 7.4, N 12.7, Cl 32.4.
Gef. » 33.2, » 7.9, » 12.9, » 31.5.

Selbst in warmem Alkohol sehr schwer löslich, wird sie von demselben, ebenso wie von Wasser, nur unter Ausscheidung von Salmiak aufgenommen.

In Aether ist sie ganz unlöslich.

Nitroso-isobuttersäureäthylester, $(CH_3)_2C(NO).CO.OC_2H_5$.

In die Lösung von 10 g des im vorigen Abschnitt beschriebenen Hydroxylaminoimidoäthersalzes in 30 ccm Wasser wird bei 0° Chlor eingeleitet, bis die sich anfangs prächtig blau färbende Lösung, unter Abscheidung schöner schneeweisser Krystalle sich nahezu entfärbt hat.

Die Einwirkung des Chlors besteht darin, dass die Hydroxylamino-Gruppe in die Nitroso-Gruppe verwandelt wird, der zwischenliegend zu erwartende Nitrosoimidoäther ist indessen unter diesen Umständen nicht beständig; es wird sofort bei seiner vermuthlichen Bildung Ammoniak abgespalten, und das Product der Reaction ist Nitrosoisobuttersäureester.

Ausbeute quantitativ.

Der Ester schmilzt bei 89° zu einem blauen Oel; schon wenige Grade über dem Schmelzpunkt beginnt eine Zersetzung, welche sich bald bis zur gänzlichen Entfärbung und Zerstörung der Substanz steigert.

0.1581 g Sbst.: 0.2880 g CO_2, 0.1145 g H_2O — 0.1475 g Sbst.: 13.7 ccm N (17°, 719.5 mm).

$C_6H_{11}NO_3$. Ber. C 49.6, H 7.6, N 9.67.
Gef. » 49.6, » 8.0, » 9.90.

Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich und wird selbst von heissem Wasser nur in Spuren aufgenommen unter partieller Zersetzung.

In Aether ziemlich leicht löslich, kann er aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden.

Unter dem Namen Nitrosoisobuttersäureäthylester ist von Gomberg[1]) ein grün gefärbtes Oel beschrieben worden, das nach Angaben des Autors selbst bei tiefen Temperaturen nicht zum Erstarren zu bringen ist. Da der vorliegende Aethylester in dicken, rhombischen Tafeln krystallisirt und sich unter den ohnedies meist prächtig krystallisirenden Nitrosoverbindungen durch eine besondere Krystallisationsfähigkeit auszeichnet — er ist ohne Mühe in Blöcken von mehreren Cubikcentimetern Rauminhalt zu erhalten — und ausserdem die Eigenschaften des Gomberg'schen Esters nach der Beschreibung vollständig sich decken mit den Eigenschaften unseres Hydroxylaminoisobuttersäureesters, so gehen wir wohl nicht fehl in der Annahme, dass der Gomberg'sche Ester keine Nitrosoverbindung, sondern wahrscheinlich der Hydroxylaminoisobuttersäureäthylester ist.

Hydroxylamino-isobutyramidin-Chlorhydrat, $(CH_3)_2C(NH.OH).C(:NH).NH_2$, HCl.

In die Suspension von 300 g Hydroxylaminoisobuttersäureimidoätherdichlorhydrat in 2 L absolutem Alkohol, wird unter häufigem Schütteln ein langsamer Strom von sorgfältig getrocknetem Ammoniakgas eingeleitet. Die Reaction ist beendet, wenn die Flüssigkeit auch nach längerem Schütteln nach Ammoniak riecht.

Man lässt das Reactionsgemisch noch einige Stunden stehen, am besten unter Rühren mit einer Turbine; die vom Salmiak durch Filtration befreite Flüssigkeit, wird im Vacuum eingedampft, der Rückstand mit wenig kaltem Alkohol digerirt und der Krystallbrei auf einer Nutsche filtrirt.

Das Filtrat, bis zur beginnenden Trübung mit Aether versetzt, scheidet noch eine erhebliche Quantität der krystallisirten Verbindung aus. Das Product ist das Monochlorhydrat des Hydroxylaminoisobutyramidins.

Die Gesammtausbeute beträgt ca. 50 pCt. vom Ausgangsmaterial.

Das alkoholisch-ätherische Filtrat, im Vacuum zur Trockne gebracht, stellt einen grünlich gefärbten Syrup dar, aus welchem sich

[1]) Ann. d. Chem. 300, 80 [1898].

langsam noch Amidinsalz-Krystalle abscheiden, welchem sich durch Aether grössere Mengen Hydroxylaminosäureester entziehen lassen, der aber im Wesentlichen aus einem Einwirkungsproduct von Ammoniak auf das Amidin besteht, welches einer neuen Körperklasse angehört und dessen eingehende Untersuchung und Besprechung später mitgetheilt werden soll.

Die Bildung dieser, die Ausbeute an Amidinsalz beeinträchtigenden Verbindung, konnten wir zwar beschränken, aber nicht vermeiden. In Parenthese sei bemerkt, dass dieselbe bei 221° unter Zersetzung schmilzt, sich leicht in Wasser löst, die Lösung aber unter Ammoniakentwickelung einen neuen Körper vom Schmp. 245° ausscheidet.

Das Chlorhydrat des Amidins schmilzt bei ca. 154° unter Zersetzung.

0.2024 g Sbst.: 0.2377 g CO_2, 0.1570 g H_2O. — 0.2174 g Sbst.: 54.3 ccm N (13°, 710 mm). — 01157 g Sbst.: 0.1061 g AgCl.

$C_4H_{12}N_3OCl$. Ber. C 31.3, H 7.8, N 27.4, Cl 23.1.
Gef. » 32.0, » 8.3, » 27.5, » 22.8.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und kann aus diesem mit geringen Verlusten umkrystallisirt werden.

Durch Chlor wird die Verbindung in das entsprechende Nitrosoamidin verwandelt.

Durch andere Oxydationsmittel wird sie in anderer, charakteristischer Weise verändert. Z. B. durch Kaliumpermanganat wird die Lösung des Salzes tief violet gefärbt (diese Violetfärbung rührt nicht vom Kaliumpermanganat her, dasselbe wird vielmehr reducirt zu Braunstein) und die Lösung erstarrt alsbald zu einem Magma tief violet gefärbter Nädelchen.

Durch Manganosalzlösung und Natronlauge wird die Lösung des Salzes an der Luft ebenfalls tief violet gefärbt.

Ferrosulfat und Ammoniak mit Luftsauerstoff färben tiefblau.

Bleidioxyd und Natronlauge färben ebenfalls tiefblau.

Auf diese Färbungen, welche von der Bildung von Substanzen herrühren, die einer neuen merkwürdigen Körperklasse angehören, wird in einer späteren Mittheilung zurückgekommen.

Nitroso-isobutyramidin-Chlorhydrat.

Das Hydroxylaminoisobutyramidin wird genau in derselben Weise wie die bisher beschriebenen Hydroxylamino-Verbindungen in den entsprechenden Nitrosokörper verwandelt, und es sind bei dieser Reaction auch dieselben Erscheinungen wie in den vorhergehenden Fällen zu beobachten.

Das Nitrosoamidinmonochlorhydrat schmilzt bei circa 161° unter Zersetzung. Nachdem es sich bei circa 110° unter Wasserverlust schwach gelb gefärbt hat.

Die Ausbeute an Nitrosoverbindung ist auch hier nahezu quantitativ.

0.1514 g lufttrockner Sbst.: 0.1585 g CO_2, 0.0927 g H_2O. — 0.1576 g lufttrockner Sbst.: 37 ccm N (24°, 713.4 mm). — 0.2114 g lufttrockner Sbst.: 0.1752 g AgCl.

$C_4H_9N_3O.HCl + H_2O$. Ber. C 28.3, H 7.0, N 24.7, Cl 20.9.
Gef. » 28.5, » 6.8, » 24.6, » 20.5.

0.1723 g Sbst., im Vacuum bei 80° mit vorgelegtem Phosphor-Pentoxyd getrocknet, gab eine Abnahme von 0.0212 g. — Gef. H_2O 12.2. Ber. H_2O 10.8.

Der zu hohe Befund erklärt sich daraus, dass die Sbst. bei 80° im Vacuum etwas flüchtig ist. Es war ein kleiner Anflug am Trockenrohr bemerkbar.

Das Salz ist relativ schwer löslich unter schwacher Blaufärbung in kaltem Wasser, in heissem Wasser dagegen löst es sich leicht mit tiefblauer Farbe. Selbst sehr verdünnte Lösungen des Chlorhydrates scheiden auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das in kaltem Wasser ausserordentlich schwer lösliche Sulfat aus. Aus Wasser krystallisirt das Chlorhydrat in schönen, kurzen und derben Prismen heraus und enthält 1 Mol. Krystallwasser. In Alkohol ist die Substanz schwer löslich, in Aether ganz unlöslich.

Die alkalische Lösung der Nitrosoverbindung wird von Manganosalz beim Schütteln mit Luft tiefviolet, von Ferrosalz tiefblau gefärbt; Reactionen, welche in dasselbe Kapitel gehören, wie die beim Hydroxylaminoamidin genannten..

Das Nitrosoamidin ist deshalb von besonderem Interesse, weil seine Umsetzung mit Cyankalium der Ausgangspunkt ist für die Bildung eigenartiger Substanzen, deren Schilderung der Gegenstand der folgenden Mittheilung sein soll.

290. O. Piloty und B. Graf Schwerin: Ueber die Existenz von Derivaten des vierwerthigen Stickstoffs. (I. Mittheilung.)

[Mittheilung aus dem chemischen
Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 6. Juni 1901.)

Vielfach variirte und immer wieder von Neuem in Angriff genommene Versuche, die Nitrosogruppe der aliphatischen Nitrosoverbindungen mit substituirten und nicht substituirten Stickstoffbasen zu condensiren, sodass sich den so festen und leicht erhältlichen aromatischen Azoverbindungen analoge Körper bilden sollten, sind stets ohne das gewünschte Resultat geblieben.

Es besteht bei den Nitrosokörpern der aliphatischen Reihe ein ausgesprochener Widerstand gegen solche Umsetzungen, und dieser

Widerstand ist in den von uns untersuchten Fällen ein so grosser, dass es eher zur Zertrümmerung des Moleküls kommt, als dass die Bildung einer Azoverbindung bewirkt wird.

Diese Erscheinung ist in einem besonderen einfachen Fall nicht ohne Interesse. Lässt man z. B. das in der vorstehenden Mittheilung beschriebene Nitrosoisobuttersäurenitril in gelinder Wärme in Gegenwart von Essigsäure auf Anilin einwirken, so kommt es zwar unter ziemlich lebhafter Reaction zur Bildung von reichlichen Mengen einer Azoverbindung, an welcher aber das aliphatische Molekül nicht betheiligt ist, denn dieselbe ist nichts anderes wie Amidoazobenzol.

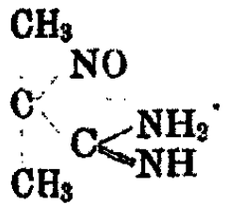
Das Letztere verdankt seine Entstehung offenbar der Losreissung von salpetriger Säure aus der Nitrosoverbindung, welche das Anilin diazotirt, wobei durch überschüssiges Anilin in der bekannten Weise Amidoazobenzol gebildet wird.

Anders als es die Hartnäckigkeit der Nitrosogruppe in dieser Beziehung erwarten lässt, verhält sich dieser Complex gegen Amidogruppen, welche im gleichen Molekül sich befinden.

Ein solcher Körper, welcher Nitroso- und Amido-Gruppen im gleichen Molekül enthält, ist beispielsweise das in der vorstehenden Abhandlung beschriebene Nitrosoisobutyramidin.

Diese Substanz selbst ist ausserordentlich reactionsfähig, ebenso wie das entsprechende Hydroxylaminoamidin.

Die Nitrosogruppe, sei es, dass dieselbe schon fertig gebildet vorliegt, wie in der ersteren Verbindung, sei es, dass sie erst durch die Einwirkung von oxydirenden Agentien auf das Hydroxylaminoderivat gebildet wird, scheint mit der in Nachbarstellung befindlichen Amidogruppe ausserordentlich leicht zu reagiren.



Nitrosoisobutyramidin

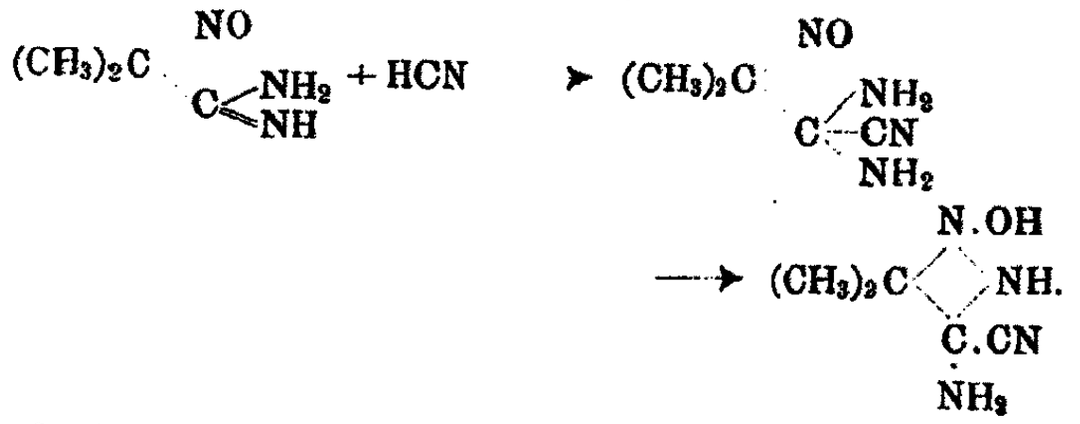
Nach der Anordnung der einzelnen Gruppen im Molekül dieses Amidins könnte man erwarten, dass die benachbarten Nitroso- und Amido-Gruppen unter Wasseraustritt zu einer azoartigen Bindung der beiden Stickstoffatome neigen würden. Dieser Verlauf der Reaction konnte aber in Wirklichkeit bis jetzt nicht erzielt werden. Trotzdem kann ausserordentlich leicht eine Verkuppelung der beiden Stickstoffatome, wenn auch in anderem Sinne, bewirkt werden.

Diese Verkuppelung führt zu Substanzen von ganz auffallenden Eigenschaften, welche jedenfalls keine Azoverbindungen sind, sondern Repräsentanten einer neuen Körperklasse zu sein scheinen.

Die Beschreibung der Bildung dieser Substanzen, sowie ein Versuch, eine ungefähre Vorstellung von der Natur derselben hervorzurufen, soll der Gegenstand der gegenwärtigen Mittheilung sein.

Einwirkung von Cyankalium auf das Nitroso-isobutyramidin-Chlorhydrat.

Wässriges Cyankalium wirkt auf das Chlorhydrat — wie wir, ohne der Discussion über die einschlägigen Möglichkeiten vorgreifen zu wollen, vorläufig als das Wahrscheinlichste annehmen möchten — in der Weise ein, dass sich ein Molekül Blausäure an die Imidogruppe addirt und gleichzeitig eine aldolartige Condensation an den beiden anderen, benachbarten Stickstoffatomen vollzieht, wie es das nachfolgende Formelbild zum Ausdruck bringt:



In die auf 30° erwärmte Lösung von 50 g Cyankalium in 125 g Wasser werden 60 g Nitrosoisobutyramidin-Chlorhydrat so schnell eingetragen, dass höchstens eine schwache Gasentwickelung bemerkbar wird, die Temperatur des Reactionsgemisches aber nicht unter 50° sinkt. Wird die Reaction zu heftig, so muss man durch Einstellen in kaltes Wasser für gelinde Kühlung sorgen. Die Masse färbt sich dunkelbraun, und gleichzeitig tritt der Geruch nach Ammoniak und Blausäure auf.

Ist die Reaction beendet, so kühlt man rasch mit Eis, und es erstarrt dann die Flüssigkeit zu einem Brei von derben prismatischen Krystallen. Dieselben sind nach dem Trocknen auf porösen Thontellern noch etwas verunreinigt durch Chlorkalium und haben eine schwach bräunliche Färbung.

Nach dem einmaligen Umkrystallisiren aus Wasser ist die Substanz völlig rein und stellt ein schneeweisses Krystallpulver dar.

Die Substanz krystallisirt unter diesen Bedingungen mit 3 Molekülen Krystallwasser, welche sie bei 130°, ohne sich zu zersetzen, vollkommen verliert.

Die Ausbeute an diesem reinen Product beträgt ungefähr 55 g, d. i. nahezu 80 pCt. der Theorie.

Eine directe Wasserbestimmung ergab 27.5 pCt. Wasser, berechnet für $C_5H_{10}N_4O + 3H_2O$ 27.5 pCt. H_2O.

0.1133 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 0.1760 g CO_2, 0.1190 g H_2O. — 0.1170 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 42.5 ccm N (18°, 722 mm).

$C_5H_{10}N_4O$. Ber. C 42.25, H 7.04, N 39.50.
Gef. » 42.30, » 7.40, » 39.80.

0.2234 g Sbst. (lufttrocken): Abnahme 0.0616 g H_2O.

$C_5H_{10}N_4O + 3H_2O$. Ber. H_2O 27.50. Gef. H_2O 27.50.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Phenol ergab die Molekulargrösse 148, während sich dieselbe nach der obigen Formel zu 142 berechnet.

Die krystallwasserhaltige Substanz sintert bei 110° etwas zusammen, wird theilweise flüssig, erstarrt dann wieder, um endlich bei circa 248—250° unter Zersetzung zu schmelzen. Der bei 130° getrocknete Körper hat denselben Schmelzpunkt, ohne vorher zu sintern.

In kaltem Wasser löst sich die Verbindung ziemlich leicht, doch kann man sie aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiren. Sie krystallisirt daraus in kurzen, derben Prismen, die keine Pyramidenaufsätze erkennen lassen.

Sowohl das getrocknete, als auch das wasserhaltige Product backt, mit wenig absolutem Alkohol übergossen, unter schwacher Erwärmung zu einem festen Kuchen zusammen, wie erhärtender Gyps.

Die Masse ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer, leichter in der siedenden Flüssigkeit löslich. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt die Substanz in ausserordentlich fein verfilzten, seideglänzenden, biegsamen Nadeln, welche nach dem Absaugen das Ansehen von Papiermaché besitzen. Der Alkohol hat dann das Wasser verdrängt, und die Substanz krystallisirt mit 1 Mol. Alkohol; sie zeigt aber denselben Schmelzpunkt wie die aus Wasser gewonnene Substanz.

In Aether, Benzol, Ligroin und verwandten Lösungsmitteln ist die Substanz so gut wie unlöslich; sie nimmt in getrocknetem Zustande begierig Wasser aus der Luft auf.

Die Verbindung ist eine schwache Base. Ihre wässrige Lösung reagirt auf Curcumapapier unter zwar schwacher, aber doch deutlicher Braunfärbung. Dementsprechend liefert sie mit Oxalsäure, Salzsäure, Schwefelsäure charakteristische Salze.

Ein charakteristisches Platinchloriddoppelsalz liefert die Base dagegen nicht.

Untersucht wurden bisher nur das salzsaure und das oxalsaure Salz.

Chlorhydrat der Base. Leitet man in die Suspension von 5 g derselben in der 10-fachen Menge absoluten Alkohols unter tüchtigem Schütteln bei 0° gasförmige, gut getrockuete Salzsäure bis zur Sättigung ein, so fällt das salzsaure Salz in fast quantitativer Ausbeute aus.

0.1666 g Sbst.: 0.2060 g CO_2, 0.0956 g H_2O. — 0,1468 g Sbst.: 42.3 ccm N (17°, 711 mm). — 0.2161 g Sbst.: 0.1784 g AgCl.

$C_5H_{10}N_4O.HCl$. Ber. C 33.6, H 6.16, N 31.4, Cl 19.8.
Gef. » 33.6, » 6.37, » 31.7, » 20.4.

Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 272°, ist leicht löslich in Wasser, schwer in heissem Alkohol, kann aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt werden und erscheint daraus in charakteristischen, rhombischen Täfelchen.

Oxalat der Base. Die absolut alkoholische Lösung der Base wird mit der absolut alkoholischen Lösung der auf das neutrale Salz berechneten Menge wasserfreier Oxalsäure versetzt. Es fällt dann quantitativ das Oxalat in feinen prismatischen Nadeln aus, die aus Wasser umkrystallisirt werden können und aus diesem Lösungsmittel in rhombischen Prismen erscheinen.

Das Salz schmilzt bei circa 254° unter Zersetzung, indem es wenige Grade vorher eine schwache Gelbfärbung annimmt.

In Wasser ziemlich leicht, in Alkohol ziemlich schwer, in Aether unlöslich, ertheilt es seinen Lösungen schwach saure Reaction.

Die Verbindung krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser.

0.1690 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 0.2434 g CO_2, 0.0982 g H_2O. — 0.0856 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 23.9 ccm N (17°, 713 mm). — 0.2588 g Sbst.: 0.0331 g CaO.

$(C_5H_{10}N_4O)_2C_2O_4H_2$. Ber. C 38.5, H 5.9, N 29.99, $C_2O_4H_2$ 24.0.
Gef. » 39.2, » 6.3, » 30.30, » 24.2.

0.1771 g lufttrockene Sbst.: 0.0244 g H_2O.

Ber. H_2O 13.9. Gef. H_2O 13.7.

Ausser dem beschriebenen Neutralsalze scheint auch ein saures Salz zu existiren, da sich das Erstere in alkoholischer Lösung leicht durch überschüssige Oxalsäure in Lösung bringen lässt. Untersucht wurde die Verbindung nicht.

Neutrales schwefelsaures Salz. Schmelzp. 289°.

Verseifung der Base $C_5H_{10}N_4O$.

Wie schon erwähnt wurde, entsteht beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die Suspension der Base in Alkohol das salzsaure Salz derselben. Sättigt man die alkoholische Flüssigkeit bei 0° vollständig mit Salzsäure, so wird selbst nicht bei längerem Stehen, wie bei anderen Nitrilen, die CN-Gruppe zum Imidoäther verseift.

Da die Producte der Verseifung für die Ermittelung der Natur der Base eine werthvolle Handhabe bieten würden, wie später erörtert werden soll, so haben wir diesen Process dadurch zu bewirken gesucht, dass wir sowohl die alkoholische als die wässrige, bei 0° mit Salzsäure gesättigte Lösung im Einschlussrohr auf höhere Temperatur

erhitzten. In alkoholischer Lösung dachten wir, den zugehörigen Imidoäther, und in wässriger Lösung, die entsprechende Säure zu erhalten.

In beiden Fällen entsteht aber dasselbe Product, und zwar keine von den beiden erwarteten Substanzen.

Wir beschränken uns darauf, nur den Versuch mit wässriger Salzsäure zu beschreiben.

Die Lösung von 5 g der Base in 10 ccm conc. Salzsäure wurde im Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde von dem abgeschiedenen Salmiak abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht.

Es hinterbleibt dann ein bald krystallinisch erstarrender Rückstand; derselbe wurde in ca. 15 ccm absolutem Alkohol aufgenommen und, nach abermaliger Filtration, mit etwa 20 ccm Aether versetzt. Der abermals vom Salmiak abfiltrirten Lösung wurden noch etwa 50 ccm Aether zugesetzt, worauf alsbald die Abscheidung eines salzsauren Salzes in Form von unregelmässig concentrisch gruppirten, prismatischen Säulchen erfolgte.

Ausbeute nahezu quantitativ.

Das Salz schmilzt unscharf bei ca. 192°, indem schon bei weit niederer Temperatur eine schwache Sinterung bemerkbar wird.

Es ist spielend leicht in Wasser, nur wenig schwerer in Alkohol löslich, in Aether dagegen unlöslich.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig ergab das Molekulargewicht 354.

Zu dieser Molekulargewichtsbestimmung ist indessen zu bemerken, dass ihr Verlauf kein normaler ist. Bei der ersten, kurz nach der Auflösung erfolgten Bestimmung, wurde eine abnorm kleine Gefrierpunktserniedrigung gefunden, aus welcher sich das Molekulargewicht zu ca. 1350 berechnet hätte. Indessen es wurde alsbald bemerkt, dass bei fortgesetzten Bestimmungen der Gefrierpunkt der Lösung fortwährend sank. Nach mehreren Stunden endlich erreichte der Werth eine constant bleibende Zahl, aus der sich das Molekulargewicht 354 berechnete.

Es geht aus dieser Molekulargewichtsbestimmung hervor, dass die feste Substanz aus mindestens 4 Einzelmolekülen besteht, und dass der Zerfall in der Eisessiglösung sich nur allmählich vollzieht, um endlich bei dem dem Molekurgewicht 354 entsprechenden Werth stehen zu bleiben.

Die analytischen Zahlen zeigen, dass die untersuchte Substanz weder ein Imidoäther, noch eine Amidosäure ist, dass vielmehr wahrscheinlich das Chlorhydrat des Anhydrids einer α-Amidosäure vorliegt, welche ausser dem vom Carboxyl der Säure herrührenden Sauer-

stoff, noch zwei weitere Sauerstoffatome im Molekül enthält, welche vermuthlich an Stickstoff gebunden sind.

Es ist bekannt, dass α-Amidosäuren dazu neigen, Anhydride zu bilden, welche ihre Entstehung dem 2-maligen Wasseraustritt zwischen den Carboxyl- und Amidogruppen zweier Moleküle verdanken.

Glykocoll liefert beispielsweise ziemlich leicht ein Anhydrid von der Form

$$CH_2<\begin{matrix}NH.CO\\CO.NH\end{matrix}>CH_2,$$

das sogenannte Glycinanhydrid.

Unter Zugrundelegung der Formel, welche oben für die Base angegeben wurde, würde sich die Verseifung in dem vorliegenden Fall zu dem durch folgende Formulirung veranschaulichten Vorgang gestalten.

I. $(CH_3)_2C<\begin{matrix}N.OH\\NH\\C.CN\\NH_2\end{matrix} + 2H_2O \rightarrow (CH_3)_2C<\begin{matrix}N.OH\\NH\\C.CO\,OH\\NH_2\end{matrix} + NH_3.$

Base $C_5H_{10}N_4O$,

II. $2\left((CH_3)_2C<\begin{matrix}N.OH\\NH\\C.CO\,OH\\NH_2\end{matrix}\right) - 2H_2O$

$\rightarrow (CH_3)_2C<\begin{matrix}N.OH\\NH\\C\\CO.NH\\NH.CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}N.OH\\HN\\C\\C(CH_3)_2\end{matrix}$

Verseifungsproduct.

Für das Dichlorhydrat dieses Anhydrids berechnet sich das Molekulargewicht 359, welches mit dem gefundenen Werth 354 gut übereinstimmt. Auch die anderen analytischen Zahlen befinden sich in ziemlich guter Uebereinstimmung mit der oben angegebenen Formel.

0.1513 g Sbst.: 0.1905 g CO_2, 0.0848 g H_2O. — 0.1627 g Sbst.: 35 ccm N (17.5°, 713 mm). — 0.2100 g Sbst.: 0.1665 g AgCl.

$C_{10}H_{20}N_6O_4Cl_2$. Ber. C 33.4, H 5.6, N 23.3, Cl 19.8.
Gef. » 34.2, » 6.2, » 23.3, » 19.6.

Es war nicht möglich, die Substanz zu trocknen ohne geringe Salzsäureverluste, und es mag sich daraus erklären, dass etwas zuviel Kohlenstoff gefunden wurde. Im Verein mit der Molekulargewichts-

bestimmung lassen es diese Analysenzahlen uns am plausibelsten erscheinen, dass der Verseifungsvorgang als eine Anhydridbildung zwischen zwei Molekülen einer α-Amidosäure zu deuten sei.

Solche Anhydride haben, neben ihren basischen Eigenschaften, die Fähigkeit, mit Silber Verbindungen einzugehen. Auch unser Verseifungsproduct vermag eine solche amorphe Silberverbindung zu bilden. Versetzt man nämlich die Lösung des Chlorhydrats mit etwas Salpetersäure und soviel Silbernitrat, dass alles Chlor als Chlorsilber gefällt wird, und neutralisirt das Filtrat vom Letzteren mit Ammoniak, so fällt eine amorphe, sowohl in Ammoniak wie in Salpetersäure lösliche Silberverbindung aus, welche noch nicht analytisch untersucht worden ist, weil sie gegen die Einwirkung des Lichtes sehr empfindlich ist.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Base $C_5H_{10}N_4O$.

Die Erwartung, das Vorhandensein einer Nitrilgruppe in dem Molekül der Base dadurch beweisen zu können, dass man mit Schwefelwasserstoff ein Thioamid erhielte, ging insofern nicht in Erfüllung, als eine solche Verbindung nicht erhalten werden konnte.

Schwefelwasserstoff wirkt nur bei höherer Temperatur auf die Base ein, und zwar verseifend, etwa wie Salzsäure, nur dass der Schwefelwasserstoff hier die Functionen des Wassers übernimmt und das Product der Reaction ein Analogon zu dem eben beschriebenen Verseifungsproduct ist, in welchem der Carbonylsauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.

In einem Einschlussrohr wurden 5 g der Base in 30 ccm absolutem Alkohol suspendirt und ca. zwei Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Die Base löst sich allmählich auf, und es fällt dann ein neuer, schön krystallisirender Körper aus, der das Sulfid der Base zu sein scheint.

Das geschlossene Rohr wurde 2 Stdn. auf 80° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, wobei ein Syrup hinterblieb, welcher bald zum Theil krystallisirte. Der ganze Rückstand wurde mit kochendem Wasser aufgenommen und filtrirt. Nach dem Abkühlen fiel das neue Product in schönen, derben, rhombischen, schwach gelben, stark lichtbrechenden Krystallen aus. Nach nochmaligem Umkrystallisiren ist dasselbe ganz rein, und seine Ausbeute betrug ca. 3 g.

Es schmilzt bei ca. 231° unter sehr lebhafter Zersetzung. Es ist sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in heissem Wasser, unlöslich in Aether, Benzol, Eisessig, Phenol.

0.1659 g Sbst.: 0.2307 g CO_2, 0.0956 g H_2O. — 0.1548 g Sbst.: 37 ccm N (15.5°, 718 mm). — 0.2361 g Sbst.: 0.3306 $BaSO_4$.

$C_{10}H_{18}N_6O_2S_2$. Ber. C 37.74, H 5.7, N 26.41, S 20.1.
Gef. » 37.90, » 6.3, » 26.36, » 19.3.

Weder Quecksilber-Oxyd noch -Chlorid wirkt in der wässrigen Lösung auf die Substanz ein. Beim Kochen mit Bleiacetat tritt schwache Braunfärbung ein, dagegen erfolgt beim Erwärmen mit Silbernitrat eine starke Fällung von Schwefelsilber. Bevor die Fällung eintritt, scheidet sich eine amorphe Silberverbindung aus, welche in Salpetersäure und Ammoniak löslich ist und sich sehr schnell zersetzt unter Ausscheidung von Schwefelsilber.

Diese Beständigkeit gegen Metallsalze, die Hartnäckigkeit überhaupt, den Schwefel festzuhalten, spricht dagegen, dass ein Thioamid vorliegt; der Verlust von einem Stickstoffatom pro Molekül, lässt keinen Zweifel darüber, dass kein Thioamid gebildet wurde, möglicherweise ist das Anhydrid einer Amidothiosäure entstanden. Durch gasförmiges Chlor wird die Substanz bei Gegenwart von Natronlauge tief dunkelrothbraun gefärbt.

Reduction der Base $C_5H_{10}N_4O$.

Durch saure Reductionsmittel, wie z. B. Zink oder Zinn und Salzsäure, wird die Base nicht reducirt, der Wasserstoff entweicht vollkommen unabsorbirt, selbst wenn man das Reductionsmittel in der vorsichtigsten Weise zur Verwendung bringt.

Es findet unter allen Umständen lediglich eine Verseifung statt, das Resultat derselben ist selbst in der Kälte dasselbe wie es bei der oben beschriebenen Verseifung durch Salzsäure erzielt wurde.

Ausserordentlich schnell und leicht wird die Substanz dagegen von Natriumamalgam reducirt, wenn man folgendermaassen verfährt.

5 g der Base wurden in 20 ccm Wasser gelöst und ziemlich rasch $2^1/_2$-procentiges Natriumamalgam eingetragen. Unter ziemlich lebhafter Erwärmung findet die Einwirkung des Amalgams statt, und dasselbe wird rasch verbraucht, ohne dass eine Spur Wasserstoff entweicht, bis bei einem Punkt die Einwirkung so träge wird, dass es nothwendig wird, soviel Salzsäure zuzufügen, dass die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagirt, um die weitere Entwickelung von Wasserstoff zu bewirken. Die Reduction ist dann zu Ende. Denn der bei erneutem Eintragen von Amalgam entwickelte Wasserstoff entweicht vollständig, ohne dass eine Wirkung desselben mehr bemerkbar wird.

Die alkalische Flüssigkeit riecht stark nach Ammoniak und wird nun deutlich mit Salzsäure sauer gemacht, im Vacuum zur Trockne gebracht und der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen,

das Filtrat von Kochsalz und Salmiak abermals vollkommen eingedampft, der zurückbleibende Syrup in etwa 20 ccm absolutem Alkohol aufgenommen und die klare Lösung bis zur Trübung mit Aether versetzt (ungefähr das gleiche Volumen Aether). Es fällt noch etwas Kochsalz und Salmiak aus, das klare Filtrat hingegen ist nun frei von diesen beiden Verunreinigungen und hinterlässt beim Eindampfen einen farblosen Syrup, welcher chlorhaltig ist und stark sauer reagirt. Derselbe konnte bisher noch nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Von der Annahme ausgehend, dass vielleicht das salzsaure Salz einer Amidosäure vorläge, versuchte man, die Substanz dadurch zum Krystallisiren zu bringen, dass man die absolut alkoholische Lösung mit Salzsäure in der Wärme sättigte und auf dem Wasserbade eindampfte, um so den salzsauren Aethylester zu erhalten. Aber auch der hierbei durch Verdampfen hinterbleibende Rückstand konnte bisher nicht in krystallinischen Zustand gebracht werden.

Zweifellos aber ist, dass eine Reduction stattgefunden hat und das Resultat derselben eine starke Base ist, welche mit keinem der von uns bisher erhaltenen Körper identisch ist.

Versuche, die Base $C_5H_{10}N_4O$ durch Phosphorpentachlorid vom Sauerstoff zu befreien, scheiterten daran, dass das Phosphorpentachlorid nur von dem im Molekül enthaltenen Krystallwasser zersetzt wird, die Substanz selbst aber sogar bei höherer Temperatur von dem Reagens nicht angegriffen zu werden scheint.

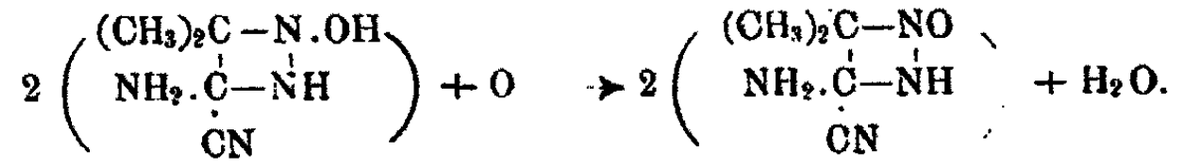
Oxydation der Base $C_5H_{10}N_4O$.

Noch interessanter als die Bildungsweise dieser Base selbst ist ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel.

Solche Agentien, welche ausschliesslich direct oxydirend wirken, ohne weitere Radicale in das Molekül zu substituiren, wie z. B. Kaliumpermanganat oder Kaliumferricyanid, wirken in der Weise auf diese Verbindung ein, dass durch 1 Sauerstoffatom aus 2 Mol. der Base 2 Wasserstoffatome eliminirt werden und ein pro Molekül um 1 Wasserstoffatom ärmeres Product entsteht, ohne dass weiterer Sauerstoff in das Molekül eintritt.

Die solcher Art gewonnene Verbindung gehört ebenso wie die Base selbst einer neuen Körperklasse an, und ihre Eigenschaften sind so merkwürdig und aus dem Rahmen des bisher Bekannten herausfallend, dass wir der Meinung sind, zu ihrer einfachen Erklärung in dem Molekül ein 4-werthiges Stickstoffatom und sie selbst als Abkömmling des Stickstoffdioxyds annehmen zu sollen.

Wenn wir die Formel der Base wiederum als vorläufig bewiesen annehmen, so stellt sich der genannte Oxydationsprocess als im Sinne nachstehender Formelbilder verlaufend dar:



Dabei möchten wir bemerken, dass die Oxydation auf das vorliegende Schema nicht beschränkt ist, dass wir die in anderem Sinne verlaufenden Oxydationserscheinungen aber erst in einer späteren Mittheilung beschreiben werden.

Versetzt man eine Lösung der Base mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in gesättigt-wässriger Lösung, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraunroth unter deutlicher Erwärmung, und es fällt beim Abkühlen ein hochziegelroth gefärbtes Krystallpulver aus. Wenn man schnell operirt, so gelingt es, die neue Substanz durch Filtration zu gewinnen, bevor der Braunstein zur Abscheidung gelangt.

Es ist indess dieser Process nicht vortheilhaft zur Gewinnung der Verbindung.

Völlig rein und glatt erhält man die Substanz hingegen, wenn man sich des Ferricyankaliums mit Hinzugabe der berechneten Menge Natriumhydrats, als Oxydationsmittel, bedient.

Versetzt man eine Lösung von 10 g der Base in 10 ccm Wasser mit einer Lösung von 17 g Ferricyankalium in 50 ccm Wasser und giebt zu diesem Gemisch, nach dem Abkühlen mit Eis, die Lösung von 2 g Natriumhydrat in möglichst wenig Wasser, so färbt sich die Flüssigkeit momentan dunkelroth, und nach wenigen Augenblicken fällt ein hochziegelrothes Krystallpulver aus, das aus kurzen prismatischen Tafeln besteht, von briefcouvertartigem Aussehen; dasselbe ist nach der Filtration und dem Auswaschen mit soviel eiskaltem Wasser, dass die abfliessende Flüssigkeit hellroth gefärbt ist, völlig rein.

Nach dem sorgfältigen Trocknen auf einem Thonteller an der Luft, kann die Substanz sofort zur Analyse verwendet werden, und ihre Ausbeute beträgt 6.2 g, d. i. ca. 90 pCt. der Theorie.

Wenn man die nicht zu vernachlässigende Löslichkeit der Substanz in Wasser in Betracht zieht, so beweist diese Ausbeute, dass der Oxydationsvorgang so gut wie quantitativ im Sinne der oben gegebenen Gleichung verläuft.

Die Substanz schmilzt bei ca. 157° unter lebhafter Zersetzung.

0.1526 g Sbst.: 0.2369 g CO_2, 0.0915 g H_2O. — 0.1580 g Sbst.: 56.1 ccm N (15.5°, 718 mm).

$C_5H_9N_4O$. Ber. C 42.50, H 6.38, N 39.70.
Gef. » 42.34, » 6.60, » 39.62.

Versuche, das Molekulargewicht der Substanz zu ermitteln, scheiterten theils an ihrer Schwerlöslichkeit, theils an ihrer Zersetzlichkeit in Lösung, theils an ihrer Fähigkeit, mit fast allen Lösungsmitteln zu reagiren; jedoch geht die einfache Molekulargrösse mit grosser Wahrscheinlichkeit aus der Molekulargewichtsbestimmung des salpetersauren Salzes hervor.

Das Product löst sich sehr schwer in kaltem Wasser; ziemlich leicht löst sie sich in heissem Methyl-, sowie Aethyl-Alkohol; doch findet auch in diesem Lösungsmittel, selbst in der Kälte, die mit der Zeit fortschreitende Zersetzung der Substanz statt. In Aether ist die Substanz sehr schwer löslich, in Benzol, Ligroïn und ähnlichen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich.

Eine alkoholische Lösung der Substanz, welche sich beim Stehen entfärbt hat, riecht deutlich nach Essigester.

Die Substanz reagirt als energisches Oxydationsmittel; die wässrige Lösung des Körpers zersetzt Schwefelwasserstoff momentan unter Ausscheidung von Schwefel, und ebenso wird eine wässrige Suspension des Körpers durch schweflige Säure schnell entfärbt, indem die rothe einer weissen krystallinischen Substanz Platz macht.

Das Product all' dieser Reactionen ist die Base, von der man ausgegangen war, im letzten Falle das Sulfit derselben, welches beim Ansäuern mit Schwefelsäure schweflige Säure entwickelt.

Mit concentrirter Salzsäure reagirt die Substanz wie ein Superoxyd oder wie das Stickstoffdioxyd selbst; schon in der Kälte nämlich wird die Substanz völlig entfärbt, unter gleichzeitiger Entwickelung reichlicher Mengen Chlor.

Aus angesäuerter Jodkaliumlösung setzt die Substanz momentan Jod in Freiheit, und auch bei diesen Reactionen scheinen ausnahmslos Salze der Ausgangsbase gebildet zu werden.

Von auffallenden Erscheinungen ist die Eigenschaft des Körpers begleitet, zugleich ausgesprochene Base und ausgesprochene Säure zu sein. Derselbe bildet mit Säuren citronengelbe, mit Basen tief violett gefärbte Salze.

Das salpetersaure Salz erhält man am besten aus der Base $C_5H_{10}N_4O$. 5 g derselben werden in einem Porzellanmörser so lange mit kleinen Portionen concentrirter Salpetersäure übergossen und durchgeknetet, bis die anfänglich auftretende ziegelrothe Farbe des Oxydationskörpers vollständig in citronengelb umgeschlagen ist. Ein Ueberschuss an Salpetersäure ist zu vermeiden, wegen der bedeutenden Löslichkeit des Salzes in derselben. Der feuchte Brei wird sofort auf Thon gestrichen und getrocknet; aus Wasser umkrystallisirt, besteht die Substanz aus dünnen Blättchen von zart citronengelber Farbe.

Die Verbindung krystallisirt wasserfrei und schmilzt bei ca. 127° unter lebhafter Zersetzung; sie löst sich leicht in heissem, schwerer in kaltem Wasser, noch schwerer in siedendem Alkohol; die alkoholische Lösung entfärbt sich beim Kochen fast momentan.

0.1776 g Sbst: 0.1918 g CO_2, 0.0928 g H_2O.

$C_5H_9N_4OHNO_3$. Ber. C 29.41, H 5.00, N 34.31.
Gef. » 29.40, » 5.80, » 34.6.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Phenol ergab den Werth 203.5, während sich für das einfache Molekül 204 berechnet.

Natriumsalz. Die freie Säure löst sich allmählich in überschüssigem Natronhydrat auf, diese Lösung ist ziemlich unbeständig; am besten verfährt man zur Darstellung des Salzes folgendermaassen:

1 g der Säure löst man in 12 ccm Normalnatronlauge unter lebhaftem Schütteln auf, wobei man für Ausschluss der Kohlensäure der Luft durch Verschliessen des Kölbchens Sorge tragen muss. Die möglichst rasch filtrirte Lösung, im Vacuumexsiccator über Phosphorpentoxyd möglichst rasch zur Trockne eingedampft, hinterlässt einen fast vollkommen zu einer strahlig-krystallinischen Masse von tief violetter Farbe erstarrenden Rückstand. Derselbe wurde auf Thon gestrichen, nach dem Trocknen in wenig Alkohol aufgenommen und durch allmählige vorsichtige Zugabe von Aether wieder gefällt. Er erscheint unter diesen Umständen in sechsseitigen violetten Blättchen von der Form der Bleijodidkrystalle. Die Substanz wird auf diese Art zwar nicht völlig rein, jedoch zeigt die Analyse in genügender Schärfe die erwartete Zusammensetzung.

0.1345 g Sbst.: 0.1621 g CO_2, 0.0763 g H_2O. — 0.1271 g Sbst.: 35.2 ccm N (16° 712.5 mm). —0.1469 g Sbst: 0.0550 Na_2SO_4.

$C_5H_8N_4ONa + H_2O$. Ber. C 33.10, H 5.5, N 30.1, Na 12.7.
Gef. » 32.87, » 6.2, » 30.2, » 12.4.

Das Salz schmilzt bei ca. 100° unter lebhafter Zersetzung; es löst sich spielend in Wasser und Alkohol mit tief violetter Farbe.

Das Salz wird, an der Luft liegend, selbst im trocknen Zustande rasch verändert, indem die Kohlensäure derselben die Säure in Freiheit setzt.

Ein Versuch, einen Benzoësäureester der Säure durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die in der berechneten Menge Natronhydrat gelöste Säure zu erhalten, missglückte. Es wurde die Säure wieder in Freiheit gesetzt, Chlornatrium und Benzoësäure gebildet.

Theoretische Betrachtungen.

Unsere Versuche sind noch nicht soweit abgeschlossen, dass sie schon jetzt einen endgültigen Schluss auf die Natur der im Vorher-

gehenden beschriebenen, neuen und mit so merkwürdigen und ungewöhnlichen Eigenschaften begabten Körper gestatteten.

Insbesondere müsste das Studium der Blausäureanlagerung an Amidine überhaupt, welches bereits im Gange ist und dessen ungestörte Erledigung wir uns vorbehalten möchten, beendet sein, um mit einiger Sicherheit einen Einblick in die Constitution der Base $C_5H_{10}N_4O$ gewinnen zu können.

Ferner sind Anhaltspunkte vorhanden dafür, dass die Mitwirkung von Cyankalium oder Blausäure, nicht ein unbedingtes Erforderniss für die Entstehung solcher Körper ist, welche, wie die Base $C_5H_{10}N_4O$, der Ausgangspunkt für jene merkwürdigen Oxydationserscheinungen sind. Der in der vorhergehenden Mittheilung auf Seite 1869 beschriebene Körper vom Schmp. 245°, ist beispielsweise ohne Mitwirkung von Cyankalium entstanden aus dem Hydroxylaminoisobutyramidin und liefert Oxydationsproducte von ähnlichen Eigenschaften, wie sie die aus der Base $C_5H_{10}N_4O$ erhaltenen Substanzen besitzen. Auch das Studium dieses Punktes ist bisher noch nicht zum Abschluss geführt.

Ausserdem zeigen Beobachtungen, über welche in nächster Zeit berichtet werden soll, dass die Oxydation der Base $C_5H_{10}N_4O$ unter bestimmten Bedingungen, bei der Bildung jener hoch ziegelrothen Säure nicht stehen bleibt, sondern noch höher oxydirte Producte erhalten werden können.

Kurz, es sind noch zu viele Fragen unbeantwortet, um ein definitives Urtheil über die Constitution dieser neuen Körperklasse abgeben zu können.

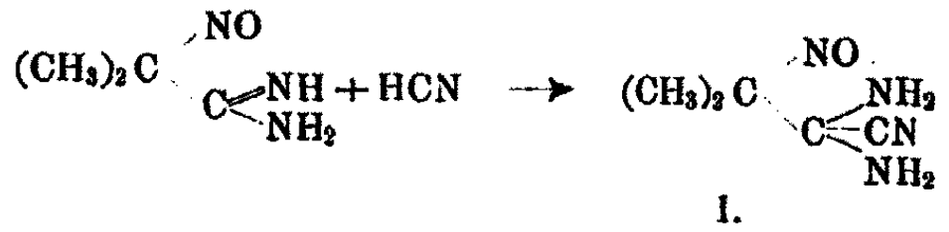
Trotzdem halten wir es für nützlich, das Bild zu beschreiben, welches wir uns bisher von diesen Substanzen gemacht haben, erstens um die Lectüre dieser Mittheilung zu erleichtern, und dann um selbst eine Grundlage zu besitzen für die spätere Besprechung der Constitution dieser Substanzen, vorausgesetzt, dass unsere Experimente eine genügende Basis für eine solche Discussion abgeben werden.

Ueber die Art der Anlagerung von Blausäure an das Nitrosoamidin, haben wir uns bis jetzt eine bestimmte Meinung überhaupt nicht bilden können.

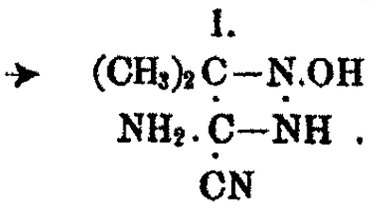
Es ist dieser Punkt für die heutige Mittheilung auch nur von secundärer Bedeutung. Wir glauben allerdings, dass 2 Arten von Blausäure-Anlagerung einen Anspruch auf besondere Wahrscheinlichkeit haben.

Erstens kann sich Blausäure an die Imidgruppe des Nitrosoamidins anlagern und eine der beiden entstandenen Amidogruppen mit der

benachbarten Nitrosogruppe unter aldolartiger Condensation reagiren, sodass ein Körper von der Formel I entstehen würde.

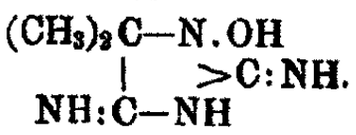


I.



Oder es könnte sich an die Nitrosogruppe Blausäure anlagern, und die Amidogruppe mit der CN-Gruppe sich condensiren zu einem ebenfalls ringförmigen Gebilde, sodass eine Substanz von der Formel II entstände.

II.



Diese beiden Möglichkeiten möchten wir heute nicht discutiren.

Der wesentliche Punkt ist der, dass beide Formeln zum Ausdruck bringen, dass die Base $C_5H_{10}N_4O$ die Gruppe : N.OH enthält, welche bei der Oxydation, wie wir glauben, in den Complex : NO verwandelt wird, dass jenes hochziegelroth gefärbte Oxydationsproduct der Base $C_5H_{10}N_4O$ somit ein vierwerthiges Stickstoffatom enthält und ein Derivat des Stickstoffdioxyds NO_2 ist.

Zu dem Glauben an diese eigenthümliche Atomgruppirung werden wir veranlasst durch die intensive Färbung der fraglichen Säure selbst, welche der Färbung des monomolekularen Stickstoffdioxydes entspräche, sowie durch die Veränderung der ziegelrothen Farbe in eine violette Nüance bei der Salzbildung mit Basen. Weiter unten wird auf diese Eigenthümlichkeit von Derivaten des Stickstoffdioxyds zurückzukommen sein.

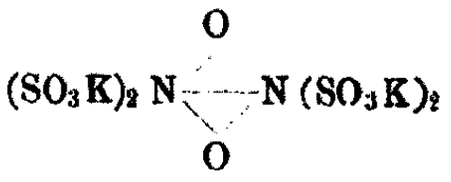
Ausserdem scheint uns die Eigenschaft jener Säure, als lebhaftes Oxydationsmittel fungiren zu können gegenüber der Salzsäure, aus welcher sie Chlor in Freiheit setzt, der Jodwasserstoffsäure, welche sie zu Jod oxydirt, dem Schwefelwasserstoff, aus welchem sie Schwefel zur Abscheidung bringt etc., den Vergleich mit dem Stickstoffdioxyd nahezulegen.

Wir möchten ausdrücklich betonen, dass wir nicht glauben, dass in der Base $C_5H_{10}N_4O$ eine Azoverbindung mit der Stickstoffgrup-

pirung .N:N. vorliege, und dass die Oxydation jener Base auf dem Uebergang derselben in eine Azoxyverbindung beruhe. Denn erstens konnten wir mit aller Schärfe nachweisen, dass die Verbindung $C_5H_{10}N_4O$ bei dieser Oxydation ein Wasserstoffatom verliert, und zweitens, dass jene rothe Säure $C_5H_9N_4O$ ihre Entstehung der Einwirkung von $^1/_2$ Atom Sauerstoff auf das Molekül der Base $C_5H_{10}N_4O$ verdankt, ohne dass dieselbe sauerstoffreicher wird, während der Uebergang einer Azo- in eine Azoxy-Verbindung mit der Aufnahme eines ganzen Sauerstoffatomes pro Molekül verbunden sein und ohne Verlust von Wasserstoff vor sich gehen müsste.

Eine Stütze für die Ansicht, dass das Molekül jener rothen Säure ein mit Sauerstoff beladenes vierwerthiges Stickstoffatom enthält, glauben wir auch in Folgendem erblicken zu dürfen.

Bekanntlich hat Fremy durch Einwirkung von Kaliumbisulfit auf Kaliumnitrit das Kaliumsalz einer Säure gewonnen, welcher Raschig[1]) die Constitutionsformel $(SO_3K)_2N.OH$ und den Namen Hydroxylamindisulfonsäure gegeben hat. Das Salz geht bei der Oxydation, wie jene Forscher gefunden haben, in das sogenannte oxysulfazotinsaure Kalium von der empirischen Formel $(SO_3K)_2NO$ über, welchem nach Raschig die durch die Formel



ausgedrückte Structur zukommt. Das Salz ist im festen Zustande gewöhnlich hell orangegelb, im gelösten Zustande dagegen tief violet gefärbt.

Hantzsch und Semple[2]) ist es gelungen, eine blaugefärbte feste Lösung des oxysulfazotinsauren Salzes in hydroxylamindisulfonsaurem Salz zu erhalten und dadurch nachzuweisen, dass das Erstere auch in festem Zustande, ausser in einer gelben, auch in einer violetten Modification existire. Die Existenz dieser beiden Modificationen erklären Hantzsch und Semple mit grosser Wahrscheinlichkeit dadurch, dass das gelbe Salz die bimolekulare, die blaue oder violette Verbindung, die monomolekulare Form eines Salzes von der Structur $(SO_3K)_2NO$ sei. Das Salz wäre demnach ein Derivat des Stickstoffdioxyds, das sich genau wie das Stickstoffdioxyd selbst verhält, indem es im monomolekularen Zustande eine tiefere Farbe als im bimolekularen Zustande besitzt.

[1]) Raschig, Ann. d. Chem. 241, 223; dort finden sich auch alle früheren Litteraturangaben.

[2]) Diese Berichte 28, 2744 [1895].

Da die violette Farbe des Salzes in diesem Falle mit grosser Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein des Complexes :NO zurückzuführen ist, und die violette Farbe des Natriumsalzes unserer Säure sich fast genau mit der Farbennuance des Raschig'schen Salzes deckt, so glauben wir in dieser analogen Farbenerscheinung eine starke Stütze für unsere Ansicht, dass wir es auch hier mit einem Derivat des Stickstoffdioxyds zu thun haben, erblicken zu dürfen.

Wir möchten diese Bemerkungen nicht schliessen, ohne auf die auffallende Analogie in den Farbenerscheinungen aufmerksam gemacht zu haben, welche zwischen unserer Säure und ihrem Natriumsalz einerseits und gewissen, von Curtius entdeckten Derivaten der Diazoessigsäure andererseits vorliegt.

Die von Curtius und Lang [1]) als Triazoxyessigsäure, von Hantzsch [2]), der diese Verbindungen neuerdings einer Untersuchung unterwarf, als Bisdiazoxyessigsäure aufgefasste Verbindung, ist ebenfalls tief roth gefärbt und bildet mit Basen violette Salze.

Wie wir oben schon ausgesprochen haben, kann unsere Säure eine Azoxyverbindung nach dem bisherigen Stand unserer Kenntniss nicht sein. Es liegt also für uns die Vermuthung nahe, dass die Auffassung als Azoxyverbindungen, auch bei den Curtius'schen Körpern, der richtige Ausdruck für die Thatsachen nicht sei, zumal ein weiterer Beweis als ihn die analytischen Zahlen geben, für diese Auffassung nicht erbracht ist und die Erfahrungen in der aromatischen Reihe lehren, dass die Färbekraft der Azogruppe grösser ist als diejenige der Azoxygruppe, dass mit anderen Worten in diesen intensiven Färbungen kein Grund für die Annahme einer Azoxygruppe erblickt werden kann.

Eine Vertiefung der experimentellen Erfahrungen allein kann darüber entscheiden, ob in den letztgenannten Verbindungen eine constitutionelle Analogie oder nur ein zufälliges Zusammentreffen, allerdings sehr auffallender Erscheinungen, vorliegt. Der Zweck dieser letzten Bemerkungen ist keineswegs, eine bestimmte Meinung über die Curtius'schen Körper auszusprechen, wir wollten vielmehr nur darauf hinweisen, dass in den analogen Farbenerscheinungen kein Grund gegen unsere Meinung von dem Vorhandensein eines vierwerthigen Stickstoffatoms in der Säure $C_5H_9N_4O$ zu erblicken sei.

Nomenclatur.

Es erscheint uns zweckmässig den beiden im Vorhergehenden beschriebenen Körpern — der Base $C_5H_{10}N_4O$ und der rothen Säure

---

[1]) Curtius und Lang, Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 531.

[2]) Hantzsch und Silberrad, diese Berichte 33, 58 [1900] und Hantzsch und Lehmann, ebenda 33, 3668 [1900].

$C_5H_9N_4O$, welche die Stammsubstanzen sind einer Reihe von merkwürdigen neuen Verbindungen, schon jetzt einen Namen zu geben. Und zwar schlagen wir für die Base $C_5H_{10}N_4O$ den Namen »Porphyrexin« und für die rothe Säure den Namen »Porphyrexid« vor.

Der Stamm »Porphyr« soll zum Ausdruck bringen die Beziehung zu einer Reihe purpurfarbiger Verbindungen und die Endungen »exin« und namentlich »exid« sollen andeuten, dass die Eigenschaften der fraglichen Verbindungen eine grosse Aehnlichkeit haben mit denjenigen des Murexids.

Fällt diese Aehnlichkeit schon beim Natriumsalz des Porphyrexids in die Augen, so ist dies in noch viel höherem Grade bei Derivaten desselben der Fall, welche wir in der nächsten Zeit beschreiben werden. Bei Gelegenheit dieser Beschreibung wird es am Platze sein, auf die Analogien zwischen den neuen Körpern einerseits und dem Murexid, sowie auch der Isopurpursäure und ihren Salzen andererseits näher einzugehen.

291. G. Kraemer und A. Spilker: Unlösliches Cumaron- und Inden-Harz.

(Eingegangen am 12. Juni 1901.)

Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Cumaron wurde schon im Jahre 1890[1]) die Bildung eines in allen Lösungsmitteln unlöslichen und unschmelzbaren Körpers beobachtet, der als ein polymeres Cumaron betrachtet wurde, ohne dass es gelang, ihn schwefelfrei und in analysirbarer Form zu erhalten. Später sprach Hr. Störmer[2]) die Ansicht aus, dass der Schwefelgehalt nicht als die Folge einer Verunreinigung anzusehen sei, sondern dass man den Körper als eine complicirte Schwefelverbindung des Cumarons betrachten müsse. Im gleichen Jahre[3]) wurde von uns eine Analyse mitgetheilt, die das Vorliegen eines normal zusammengesetzten, polymeren Cumarons zu beweisen schien. Leider lag hier eine Verwechslung vor. Die Analyse war von einem löslichen Cumaronharz erhalten worden. Mehrere neue Darstellungen des unlöslichen Körpers, bei denen grosse Sorgfalt auf das Auswaschen mit den verschiedenen Lösungsmitteln — Wasser, Alkohol, Aether, Benzol — gelegt wurde, ergaben Präparate, die folgende Analysenzahlen lieferten:

C 64.64, 63.51, H 4.91, 5.24, S 8.6, 8.5, 8.6, 9.92, 9.94.

[1]) Diese Berichte 23, 81 [1890]. [2]) Ann. d. Chem. 312, 269 [1900].
[3]) Diese Berichte 33, 2258 [1900].

Nach diesen Ergebnissen kann allerdings der Schwefelgehalt nicht mehr auf eine Verunreinigung, etwa mit einer Sulfosäure oder dergleichen, zurückgeführt werden, sondern es ist anzunehmen, dass ein Schwefelsäurerest in die Verbindung eingetreten ist. Wollte man aus obigen Analysenresultaten eine Formel ableiten, so könnte man allenfalls an Cumaronsulfon denken $C_8H_5O.SO_2.C_8H_5O$, dessen Zusammensetzung C 64.42, H 3.38, S 10.72 sein würde.

Noch weiter auf die Untersuchung dieses Körpers einzugehen, liegt einstweilen unseren Interessen zu fern; bemerkt sei nur, dass alle Versuche, die Moleculargrösse der Verbindung zu bestimmen, scheiterten. Bei dem Versuch, eine Sulfosäure und ihre Salze zu erhalten, trat ziemlich starke Verkohlung und Entwickelung von schwefliger Säure ein. Die Salze konnten nur als nicht krystallinische Eindampfungsrückstände gewonnen werden Mit der grösseren Menge, die uns von dem Körper zur Verfügung stand, konnten wir noch eine trockne Destillation ausführen und waren dadurch in den Stand gesetzt, die Producte etwas eingehender als es Hrn. Störmer[1]) möglich war, zu untersuchen. Auch wir beobachteten bei der Erhitzung die Entbindung von schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff und Schwefel neben brennbaren Gasen und erhielten aus 100 g Substanz:

20.3 g öliges Destillat, 12.7 g Wasser, 53 g Rückstand, fast ganz aus Koke bestehend.

Aus dem öligen Destillat nahm Natronlauge 11 g Phenole auf, die zwischen 180° und 190° siedeten.

3 g der um 182° übergehenden Hauptfraction wurden in das Benzoat übergeführt, das bei 68—69° schmolz und folgende Analysenzahlen gab:

C 78.55, H 5.45.

Phenolbenzoat, $C_{13}H_{10}O_2$, erfordert C 78.78 und H 5.05. Es lag demnach Phenol vor. Die höher siedenden Fractionen der Phenole wurden ihrer geringen Menge wegen nicht weiter untersucht, sie dürften wohl Aethylphenol und vielleicht noch *o*-Kresol enthalten.

Das nicht in Alkali lösliche Destillat = 15.3 g zeigte folgenden Siedepunkt: 165—180° = 3 g; 185° = 7 g; 200° = 1.3 g.

Der Rückstand über 200° bildet ein zähflüssiges Oel, wie es auch bei der Destillation des löslichen Cumaronharzes erhalten wird. Aus der Fraction 165—180° liessen sich durch das Pikrat vom Schmp. 102° 1.5 g Cumaron isoliren, das von 167—170° überging und folgende Zahlen gab:

C_8H_6O. Ber. C 81.36, H 5.09.
Gef. » 81.26, » 4.84.

[1]) Ann. d. Chem. 312, 269.

Dass in den niedriger siedenden Antheilen des öligen Destillates Aethylbenzol vorliegt, ist anzunehmen, der geringen Menge wegen wurde dies aber nicht weiter nachzuweisen versucht. Es ergiebt sich somit, dass trotz des Schwefelgehaltes das sogenannte unlösliche Cumaronharz bei seiner Destillation qualitativ etwa dieselben Zersetzungsproducte giebt, wie das lösliche Harz.

Eine ganz ähnliche Verbindung, wie die vorstehend besprochene, erhält man auch bei der Behandlung von Indenlösungen mit concentrirter Schwefelsäure. Wir berichteten darüber[1]) mit dem Bemerken, dass der stets beobachtete hohe Schwefelgehalt kaum allein auf eine Verunreinigung zurückgeführt werden könne. In analysirbarer Form war der Körper damals nicht erhältlich. Spätere Untersuchungen, an denen, wie auch an dieser, Hr. Dr Boes betheiligt ist und über die noch ausführlicher berichtet werden soll, haben dargethan, dass das zu jenen Versuchen benutzte Inden einen nicht unerheblichen Gehalt an Cumaron und besonders Methylcumaron besass, und dass ein von diesen Verunreinigungen freies Inden den unlöslichen Körper nicht giebt. Hieraus folgt, dass dieser seine Entstehung dem Cumaron und seinen Homologen allein verdankt und daher auch als identisch mit der oben besprochenen, unlöslichen, schwefelhältigen Verbindung des Cumarons und dessen Homologen aufzufassen ist.

Erkner, im Juni 1901.

---

292. Martin Heidrich: Ueber das *N*-Methyl-*α*-vinylpiperidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Das *N*-Methyl-*α*-vinylpiperidin wurde bereits von Ladenburg[2]) aus dem *N*-Methyl-*α*-pipecolylalkin durch mehrstündiges Erhitzen mit Eisessig und Schwefelsäure, beziehungsweise mit Salzsäure auf 180° erhalten. Da indessen seiner Zeit nur geringe Mengen Substanz zur Verfügung standen, ausserdem bei der in den »Annalen« erwähnten Darstellung die Bildung einer leicht flüchtigen, von dem entstandenen Hauptproducte nicht zu trennenden Base beobachtet wurde, so wurde von mir auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Ladenburg die Darstellung dieser interessanten Base mit grösseren Mengen wiederholt. Infolge einer von mir angewandten Modification der früheren Methode konnte ich zu einer im Vacuum glatt siedenden Base ge-

[1]) Diese Berichte 33, 3278 [1900].

[2]) Diese Berichte 26, 1061 [1893]; Ann. d. Chem. 301, 136.

langen, die durch Reduction mit dem von Ladenburg[1]) und neuerdings gelegentlich der Reduction des Picolylalkins auch von Lipp[2]) erhaltenen *N*-Methyl-*α*-äthylpiperidin identificirt werden konnte. Zugleich aber war es, ganz abgesehen von einem Spaltungsversuche mittels Bromcamphersulfosäure, der wohl zu einem in weissen Nadeln krystallisirenden Salze des *N*-Methylpipecolylalkins, doch zu keiner optisch-activen Componente führte, für die Charakterisirung des Ausgangsmaterials von Interesse, die Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure, von feuchtem Silberoxyd und frisch gefälltem Silberchlorid auf das auf diese Weise erhaltene jodwasserstoffsaure Salz des *N*-Methyl-*α*-pipecolylalkinjodids zu untersuchen, Reactionen, wie sie von Ladenburg[3]) mit dem Tropin bereits früher angestellt wurden. Bei der Anwendung von Silberoxyd konnte ich beobachten, dass das *N*-Methyl-pipecolylalkin durch Ausschütteln mit Aether grösstentheils wiedergewonnen wurde, also nicht wie beim Tropin eine diesem isomere Verbindung resultirte. Der Vorgang verlief demnach im Sinne folgender Gleichung:

$$C_5H_9N(CH_3).CH_2.CH_2J, HJ + 2AgOH = C_5H_9N(CH_3).CH_3.CH_2.OH + 2AgJ + H_2O.$$

Ausserdem wurde noch in minimalen Mengen eine Base $C_8H_{15}N$ erhalten. Wenigstens konnte die Entstehung des *N*-Methylvinylpiperidins durch die Analyse des Platinsalzes nachgewiesen werden. Leider war mir schliesslich die Einwirkung von frisch gefälltem Silberchlorid nur soweit zu untersuchen möglich, dass bei Anwendung von 2 Molekülen auf 1 Molekül Jodid ein in rothen Krystallen sich abscheidendes Platinsalz erhalten wurde — das Goldsalz fiel ölig aus —, welches sich jedoch trotz Zusatz von Salzsäure beim Umkrystallisiren zersetzte, sodass aus Mangel an Substanz von einem neuen Versuche vorläufig abgesehen werden musste.

Darstellung des *N*-Methyl-*α*-vinylpiperidins, $C_8H_{15}N$.

Je 8 g *N*-Methylpipecolylalkin, welches mir theils von Hrn. A. Ladenburg gütigst zur Verfügung gestellt, theils von mir selbst nach den in den »Annalen«[4]) gemachten Angaben dargestellt wurde, wurden mit der dreifachen Menge concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr zwei Stunden auf nur 165—175° erhitzt. Dann wurde der nur schwach gefärbte Röhreninhalt in einer Schale eingeengt, mit verdünnter Natronlauge vorsichtig übersättigt und schliesslich mit Wasserdampf destillirt. Die Base ging als ein in Wasser schwer lösliches Oel über, das nach sorgfältigem Trocknen über Kali, am besten durch längeres Stehen an einem warmen Orte, nach zweimaliger Destillation

[1]) Diese Berichte 31, 290 [1898].
[2]) Ann. d. Chem. 217, 123.
[3]) Diese Berichte 33, 3516 [1900].
[4]) Ann. d. Chem. 301, 132.

bei einem Druck von 12 mm bei 60° überging. Farbloses, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel von stark coniinartigem Geruch, das sich in Wasser schwer, leichter in Alkohol und Aether löst und unter 12 mm Druck bei 60° siedet. Beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck, sowie nach längerem Stehen polymerisirt sich die Base, wodurch sie den charakteristischen Geruch fast ganz verliert.

0.0909 g Sbst.: 0.2556 g CO_2, 0.1010 g H_2O. — 0.1589 g Sbst.: 15.9 ccm N (19°, 756.4 mm.)

$C_8H_{15}N$. Ber. C 76.80, H 12.00, N 11.20.
Gef. » 76.70, » 12.44, » 11.51.

Platindoppelsalz, $(C_8H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Dasselbe fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung in Form von kleinen, stark glänzenden, röthlichen Nadeln aus, die büschelig verwachsen sind. Lässt man die Lösung langsam verdunsten, so erhält man Krystalle von pyramidenähnlicher Form. Das Salz ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem Wasser dagegen leicht löslich. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, ergiebt es einen Schmelzpunkt von 188°.

0.2134 g Sbst.: 0.2276 g CO_2, 0.1007 g H_2O. — 0.2387 g Sbst.: 9.5 ccm N (24°, 751 mm). — 0.1729 g Sbst.: 0.0512 g Pt.

$(C_8H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. C 29.06, H 4.85, N 4.24, Pt 29.55.
Gef. » 29.09, » 5.28, » 4.45, » 29.62.

Golddoppelsalz, $(C_8H_{15}N.HCl)AuCl_3$. Beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Goldchlorid fällt das Salz zunächst ölig aus, erstarrt aber bald krystallinisch. Beim Umkrystallisiren aus Wasser gelingt es nur sehr schwer, eine theilweise Reduction und Ausscheidung von Gold zu vermeiden. Am besten löst man in viel Wasser mittlerer Temperatur; beim Verdunsten des Wassers fällt das Doppelsalz allmählich in kurzen, verwachsenen Krystallen aus. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in warmem und Alkohol. Der Schmelzpunkt ist beträchtlichen Schwankungen unterworfen, was auf die bereits erwähnte Eigenthümlichkeit des Salzes zurückzuführen ist. Das bei 115—120° schmelzende Product muss ziemlich rein sein, wie die Analyse beweist.

0.2381 g Sbst.: 0.1025 g Au.

$(C_8H_{15}N.HCl)AuCl_3$. Ber. Au 42.37. Gef. Au 42.31.

Reduction der Base.

Je 4 g *N*-Methyl-α-vinylpiperidin wurden mit der doppelten Menge Wasser versetzt und unter Kühlung in die sechsfache Menge Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.10 eingetragen. Dann wurden 8 g Zinn hinzugefügt. Hierauf wurde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zwei Tage erhitzt, wobei Säure und Zinn ergänzt wurden. Ein Ueberschuss von Säure musste indessen vermieden werden, da die ohnehin schlechten Ausbeuten dadurch noch bedeutend vermindert

wurden. Nach dem Erkalten wurde mit Natronlauge übersättigt, mit Wasserdampf destillirt und nach dem Trocknen über Kali fractionirt. Farbloses, in Wasser schwer lösliches Oel vom Sdp. 152°. Eine kalt gesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen. Beim Aufbewahren verändert sich die Base in verhältnismässig kurzer Zeit.

Golddoppelsalz, $C_7H_{14}N(CH_3)HCl.AuCl_3$. Auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung der Base fällt dasselbe in Form von gelben, lebhaft glänzenden Nadeln aus, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser und Alkohol löslich sind. Schmp. 119—120°.

0.2283 g Sbst.: 0.0961 g Au.

$C_7H_{14}N(CH_3)HCl.AuCl_3$. Ber. Au 42.09. Gef. Au 42.18.

Quecksilberdoppelsalz, $C_7H_{14}N(CH_3)HCl.6HgCl_2$. Beim Versetzen der heissen, verdünnten Lösung des salzsauren Salzes mit Sublimatlösung fällt das Salz beim Erkalten in kleinen, glänzenden Krystallen aus. In kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich. Schmelzpunkt unscharf 201—206°.

0.2111 g Sbst.: 0.1644 g HgS.

$C_7H_{14}N(CH_3)HCl.6HgCl_2$ Ber. Hg 67.07. Gef. Hg 67.14.

Pikrat, $C_7H_{14}N(CH_3).C_6H_2(NO_2)_3OH$. Aus der ätherischen Lösung erhält man es in kleinen, gelben Nadeln. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, gewinnt man das Salz in langen, gelben, glänzenden Nadeln, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Schmp. 175—176°.

Darstellung des jodwasserstoffsauren Salzes des *N*-Methyl-*α*-pipecolylalkinjodids, $C_8H_{17}NJ_2$.

Je 4 g *N*-Methyl-*α*-pipecolylalkin wurden mit 18—20 g rauchender, bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von ¼ g rothem Phosphor im Bombenofen 10 Stunden auf 120—125° erhitzt. Der mit wenig Wasser gefällte Röhreninhalt wurde einmal aus wenig Wasser und zweimal aus Benzol umkrystallisirt. Schmp. 163°. Empfehlenswerther war es indessen, in wenig Alkohol zu lösen und dann mit Aether zu fällen. Auf diese Weise erhielt ich einen niedrigeren Schmelzpunkt 155—158°. Auf beide Producte stimmten die Analysen. Schwach gelb gefärbte Nadeln; in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol leicht löslich, schwerer in Aether und kaltem Wasser. Schmp. 163° (aus Benzol), 155—158° (aus Alkohol).

0.1724 g Sbst.: 0.1581 g CO_2, 0.0698 g H_2O. — 0.1827 g Sbst.: 0.1687 g CO_2, 0.0945 g H_2O. — 0.1908 g Sbst.: 6.9 ccm N (24°, 741 mm). — 0.2263 g Sbst.: 0.2793 g AgJ.

$C_8H_{17}NJ_2$. Ber. C 25.20, H 4.46, N 3.67, J 66.67.
Gef. » 25.01, 25.20, » 4.49, 4.60, » 4.02, » 66.69.

Einwirkung von Silberoxyd und Silberchlorid.

Je 10 g des Jodids wurden mit der 2 Molekülen entsprechenden Menge frisch gefällten Silberoxyds heftig und mehrmals geschüttelt. Nach einigem Stehen wurde das ausgeschiedene Silberjodid abfiltrirt, das Filtrat mit etwas Kali versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Es ging nur äusserst wenig Base über und zwar erst nach einiger Zeit, von der ein aus salzsaurer Lösung erhaltenes und vollkommen analysirtes Platinsalz auf das *N*-Methyl-*α*-vinylpiperidin stimmte. Der grösste Theil wurde als *N*-Methylpipecolylalkin durch Ausschütteln mit Aether wiedergewonnen.

In genau entsprechender Weise wurde das Jodid auch mit frisch gefälltem Silberchlorid behandelt. Indessen konnte ich aus den bereits erwähnten Gründen zu keinem endgültigen Abschluss gelangen.

293. P. Baoke: Ueber die Einwirkung von Cuminol auf *α*-Picolin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.)

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Ladenburg untersuchte ich, analog den bisherigen Arbeiten über Condensationen von Aldehyden und Pyridinbasen, die Einwirkung von Cuminol auf *α*-Picolin. Dabei erhielt ich sowohl einen aldolartigen Körper, das *p*-Isopropylphenyl-*α*-Picolylalkin, als auch eine ungesättigte Base, das Isopropyl-*α*-Stilbazol.

p-Isopropylphenyl-*α*-picolyl-Alkin,
$C_5H_4N.CH_2.CH(OH).C_6H_4.C_3H_7$.

15 g Cuminol, 10 g Picolin und 4 g Wasser wurden im zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden auf 140° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich kein Druck, der Inhalt derselben war leichtflüssig und rothgelb gefärbt. Das Reactionsproduct wurde in Salzsäure gelöst, zur Entfernung des unverbrauchten Cuminols mit Aether geschüttelt und dann schwach alkalisch gemacht; dabei schied sich nach kurzer Zeit bei öfterem Rühren in der Kälte ein grünlich-weisser, fester Körper ab. Die so erhaltene Rohbase wurde nach dem Absaugen und Waschen durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol von den Verunreinigungen befreit und in schönen, weissen, atlasglänzenden Blättchen vom Schmp. 80° erhalten.

Die Base ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether, sowie in Aceton und Benzol.

$C_{16}H_{19}NO$. Ber. C 79.67, H 7.88, N 5.81.
Gef. » 79.59, » 8.07, » 5.97.

Das **Platindoppelsalz** der Base entsteht beim Versetzen der salzsauren Lösung der reinen Base mit Platinchloridlösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade als gelber, flockiger Niederschlag. Schmp. 201°.

$(C_{16}H_{19}NO.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 21.85. Gef. Pt 22.07.

Golddoppelsalz. Beim Eintragen einer 10-procentigen Goldchloridlösung in die kalte, salzsaure Lösung der Base fällt das Goldsalz in rothgelben Krystallen vom Schmp. 107—108° aus.

$C_{16}H_{19}NO.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Ber. Au 32.92, C 32.05, H 3.67.
Gef. » 32.96, » 32.46, » 3.93.

Das **Pikrat** wurde beim Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure als ein grüngelbes Krystallpulver erhalten. Schmp. 135°.

$C_{16}H_{19}NO.C_2H_2(NO_2)_3OH$. Ber. N 11.91. Gef. N 11.56.

Auch ein **Ferrocyandoppelsalz** der Base wurde erhalten, doch gab dessen Analyse keine stimmenden Resultate.

Isopropyl-α-Stilbazol, $C_5H_4N.CH{:}CH.C_6H_4.C_3H_7$.

15 g Cuminol und 10 g Picolin wurden 8—10 Stunden auf 240—250° erhitzt. Der Röhreninhalt war nach dem Erhitzen dunkelroth bis schwarz gefärbt, beim Oeffnen zeigte sich nur ein geringer Druck. Das Reactionsproduct wurde zunächst ebenso wie beim Alkin behandelt. Beim Alkalischmachen der salzsauren Lösung schied sich jedoch an der Oberfläche der Flüssigkeit ein rothbraunes Oel ab. Nachdem durch Wasserdampfdestillation das Picolin entfernt war, wurde die Base mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein rothes Oel, welches beim Rühren in der Kälte zu einem zähen Syrup erstarrte und durch Abpressen auf dem Thonteller völlig fest wurde. Aus Aether umkrystallisirt, hatte die Base den Schmp. 46—48°. Auf Grund einer Kohlenwasserstoffbestimmung, welche nur annähernd richtige Zahlen ergab, konnte ich zwar mit ziemlicher Sicherheit auf das Vorhandensein des gesuchten Körpers schliessen, hatte aber auch zugleich die Gewissheit, dass ich noch keinen reinen Körper in Händen hatte. Die Reinigung gelang mir aber durch Destillation mit Wasserdämpfen, mit welchen die Base schwer flüchtig ist. Dabei geht die Base theils in grösseren Oeltropfen, theils in Form feiner, im Destillate milchig vertheilter Tröpfchen über und scheidet sich beim Erkalten in weissen, blättrigen Krystallen aus. Aus den Wasserdampfdestillaten wurde die Base mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb

ein hellgelbes Oel, welches nach kurzer Zeit, besonders beim Rühren, zu einer weissen Krystallmasse erstarrte.

Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether war die Base analysenrein mit dem Schmp. 47°.

$C_{16}H_{17}N$. Ber. C 86.10, H 7.62, N 6.27.
Gef. » 85.91, » 7.77, » 6.46.

Das Isopropyl-α-Stilbazol ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Säuren, leicht löslich in Aether, Alkohol u. s. w.

Quecksilbersalz. Zu der heissen, salzsauren Lösung der Rohbase wurde eine ebenfalls heisse Sublimatlösung im Ueberschuss hinzugefügt. Dabei fällt sofort das Quecksilbersalz als Oel aus, das beim Erkalten erstarrt. Aus heisser, verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, schied es sich in gelblich-weissen, flockigen Krystallen ab. Schmp. 143°.

$(C_{16}H_{17}N.HCl)_2HgCl_2$. Ber. Hg 25.32, C 48.61, H 4.55.
Gef. » 25.91, » 48.94, » 4.42.

Das Platindoppelsalz entsteht, wenn man die verdünnte salzsaure Lösung der Base in der Wärme mit einer warmen Lösung von Platinchlorid versetzt. Es scheidet sich dabei in gelben Krystallen aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Salzsäure den Schmp. 170° haben.

$(C_{16}H_{17}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Ber. Pt 21.85. Gef. Pt 21.64, 21.66.

Das Pikrat scheidet sich beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung sofort in feinen, gelben Krystallen aus. Schmp. 189—190°.

$C_{16}H_{17}N.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Ber. N 12.39. Gef. N 12.14, 12.09.

Dibromid des Isopropyl-α-Stilbazols, $C_5H_4N.CHBr.CHBr.C_6H_4.C_3H_7$.

Zu einer gewogenen, in Schwefelkohlenstoff gelösten Menge Base wurde die theoretisch berechnete, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöste Menge Brom tropfenweise zugesetzt. Unter Entfärbung des Broms schied sich am Boden des Gefässes ein röthlich-gelbes zähflüssiges Oel ab, das nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrte. Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, wurde das Dibromid in schneeweissen, glänzenden Blättchen erhalten. Schmp. 159—160°.

$C_{16}H_{17}NBr_2$. Ber. Br 41.77. Gef. Br 41.83.

Isopropyl-α-Stilbazolin, $C_5H_{10}N.CH_2.CH_2.C_6H_4.C_3H_7$.

10 g Base wurden der Reduction nach Ladenburg's Methode unterworfen und zwar so, dass die alkoholische Lösung der Base auf die fünffache theoretische Menge Natrium gegossen wurde. Nach Beendigung der Reaction wurde der Kolbeninhalt mit Wasser versetzt

und der Alkohol abdestillirt. Es blieb auf dem Wasser eine ölige Schicht zurück, die mit Aether aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen mit kohlensaurem Kalium wurde der Aether abdestillirt; es hinterblieb ein hellgelbes Oel, welches auf keine Weise fest zu erhalten war. Daher wurde es der Destillation unterworfen; zwischen 300—305° ging das meiste über, im Vacuum unter 16 mm Druck bei ca. 176° und unter 10 mm Druck bei ca. 110°.

$C_{16}H_{25}N$. Ber. C 83.11, H 10.82, N 6.06.
Gef. » 83.20, » 11.19, » 6.47.

Die reducirte Base ist dickflüssig und in reinem Zustande farblos; beim Stehen an der Luft färbt sie sich gelblich, auch scheiden sich bei langem Stehen in der Kälte, weisse, sehr leicht zerfliessliche Krystallnadeln aus. Die Base wirkt bei Gegenwart von Wasser auf Lakmuspapier stark alkalisch.

Salzsaures Salz. Ein krystallisirtes, reines, salzsaures Salz wurde am besten auf folgende Weise erhalten. Die Base wurde in einem Ueberschuss von Aether gelöst und dann nur wenig concentrirte Salzsäure darunter geschichtet; nach kurzer Zeit setzt sich das Chlorhydrat in weissen Nädelchen an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten an, während die Verunreinigungen gelöst bleiben. Das salzsaure Salz hat den Schmp. 150°.

$C_{16}H_{25}N.HCl$. Ber. C 71.77. H 9.72, Cl 13.27.
Gef. » 71.74, » 10.02, » 13.23.

Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht bei Zusatz von verdünnter Bromwasserstoffsäure zu der Base; auch erhält man es ebenso wie das salzsaure Salz aus der ätherischen Lösung durch Versetzen mit Bromwasserstoffsäure. Das Salz krystallisirt in schönen, weissen Nadeln vom Schmp. 148°.

$C_{16}H_{25}N.HBr$. Ber. Br 25.63. Gef. Br 25.44, 25.43.

Das Platindoppelsalz fällt beim Vermischen verdünnter Lösungen von salzsaurer Base und Platinchlorid als ein hellgelber, voluminöser Niederschlag aus, der sich nicht umkrystallisiren lässt, da er sich dabei stets als Oel abscheidet. Die vorgenommenen Platinbestimmungen stimmten am besten auf ein Salz mit 4 Mol. Krystallwasser.

$(C_{16}H_{25}N.HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$. Ber. Pt 20.64. Gef. Pt 20.42, 20.37.

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 85°. Versuche, das Krystallwasser zu bestimmen, schlugen in Folge der leichten Zersetzlichkeit des Salzes fehl.

294. W. Castner: Ueber Orthonitrophenyl-β'-Aethyl-α-Picolyl-Alkin und einige seiner Derivate.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Im Winter 1899—1900 hatte Roth[1]) in Breslau die Einwirkung des Orthonitrobenzaldehyds auf α-Picolin zum Gegenstande einer längeren Arbeit gemacht. Um die Reihe der Aldolbasen mit 2 aromatischen Kernen um weitere Analoga zu vermehren, beauftragte mich Hr. Geheimrath Ladenburg, die Einwirkungen des oben genannten Aldebyds und des Benzaldehyds auf Aldehyd-Collidin zu untersuchen.

Ich will hier nicht verfehlen, der Chem. Fabrik vorm. Meister, Lucius u. Brüning, die mir in liebenswürdigster Weise den Orthonitrobenzaldebyd zur Verfügung stellte, meinen besten Dank auszusprechen.

Die Reaction geht nach folgender Formelgleichung vor sich:

$$NO_2 . C_6H_4 . CHO + C_5H_3N(CH_3)C_2H_5 = NO_2 . C_6H_4 . CH(OH) . CH_2 . C_5H_3N . C_2H_5.$$

Zur Gewinnung der Base wurden berechnete Mengen von Ortho-Nitrobenzaldehyd und Aldehydcollidin mit etwas Wasser 8—9 Stunden lang auf 150° im Bombenrohre erhitzt. Der Röhreninhalt stellte 2 Flüssigkeitsschichten dar, eine dunkelbraune, ölige und eine hellgelbe, wässrige. Das Reactionsgemisch wurde salzsauer gemacht, der unverändert gebliebene Aldehyd mit Aether ausgeschüttelt und endlich die salzsaure Lösung der Base mit festem Kali versetzt.

Die Base schied sich als brauner, krystallinischer Niederschlag ab, der durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt wurde.

Das Orthonitrophenyl-β'-Aethyl-α-Picolyl-Alkin, $C_{15}H_{16}N_2O_3$, bildet in reinem Zustande weisse, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 110°; die Base löst sich leicht in Alkohol und Aceton, schwerer in Aether; in Wasser ist sie unlöslich.

0.1593 g Sbst.: 0.3866 g CO_2, 0.0873 g H_2O. — 0.2024 g Sbst.: 18.3 ccm N (15°, 754 mm).

$C_{15}H_{16}N_2O_3$. Ber. C 66.17, H 5.84, N 10.29.
Gef. » 66.18, » 6.08, » 10.56.

[1]) Diese Berichte 33, 3476 [1900]. Kurz nach der Veröffentlichung von Roth erschien eine Arbeit von Feist aus dem pharmaceutischen Institut in Marburg, diese Berichte 34, 464 [1901], in welcher dieser das schon 10 Jahre vorher von Schuftan entdeckte *m*-Nitrostilbazol (diese Berichte 23, 2716 [1890]) von Neuem beschreibt. Ladenburg.

Die Base löst sich in verdünnter Salzsäure mit gelber Farbe, fügt man zur Lösung Goldchlorid, so fällt das

Golddoppelsalz, $C_{15}H_{16}N_2O_3.HCl.AuCl_3$,

als grüner krystallinischer Niederschlag aus, der durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt wird. Das Salz löst sich leicht in Alkohol, schwerer in heissem Wasser; sein Schmelzpunkt liegt bei 138°.

0.2011 g Sbst.: 0.0654 g Au.

$C_{15}H_{16}N_2O_3.HCl.AuCl_3$. Ber. Au 32.24. Gef. Au 32.52.

Das Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{16}N_2O_3.HCl)_2PtCl_4$, erhält man, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt. Es ist ein orangerother krystallinischer Körper, der in Alkohol und salzsäurehaltigem Wasser leicht löslich ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 161°.

0.1977 g Sbst.: 0.0409 g Pt.

$(C_{15}H_{16}N_2O_3.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 20.46. Gef. Pt 20.68.

Das Quecksilberdoppelsalz, $(C_{15}H_{16}N_2O_3.HCl)_2HgCl_2$, fällt beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base als brauner, öliger Körper nieder, aus dem sich bei längerem Schütteln mit kaltem Wasser das Salz in Form weisser, zierlicher Krystallrosetten abscheidet. Das Salz löst sich leicht in Alkohol, schwerer in heissem Wasser; die Krystalle färben sich bei längerem Stehen an der Luft gelb.

0.2352 g Sbst.: 0.0611 g HgS.

$(C_{15}H_{16}N_2O_3.HCl)_2HgCl_2$. Ber. Hg 22.52. Gef. Hg 22.41.

Reduction von Orthonitrophenyl-β'-Aethyl-α-Picolyl-Alkin zu Orthoamidophenyl-β'-Aethyl-α-Picolyl-Alkin.

$NH_2.C_6H_4.CH(OH).CH_2.C_5H_3N.C_2H_5$.

Bei Anwendung schwächerer Reductionsmittel, wie z. B. Zinn und Salzsäure oder Eisen und Salzsäure, erschien es möglich, die Nitrogruppe in die Amidogruppe umwandeln zu können. Beide Methoden wurden angewandt, wobei wie folgt verfahren wurde: Je 15 g reinster Nitrobase wurden in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit 40 g Zinn oder Eisen versetzt und ca. 60 g concentrirte Salzsäure hinzugefügt. Das Ganze wurde gelinde, bis zur Lösung des Metalls, auf dem Wasserbade erwärmt. Die kalte Lösung wurde mit Natronlauge versetzt, wodurch sowohl die Base, wie auch das Hydroxyd des Metalles gefällt wurden. Der völlig trockne Niederschlag wurde in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Nur die Base wurde vom Alkohol aufgenommen; die Lösung wurde abfiltrirt und nach dem Erkalten mit Wasser versetzt. Die Amidobase schied sich als gelber, nur schlecht krystallisirter Niederschlag ab; die Ausbeute ist sehr schlecht. Die Base wurde durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt.

Das Orthoamidophenyl-β'-Aethyl-α-Picolyl-Alkin, $C_{15}H_{18}N_2O$, ist ein gelber, in Form von kleinen Nädelchen krystallisirender Körper. Die Base löst sich leicht in Alkohol, Aether und Aceton; in Wasser ist sie unlöslich, ihr Schmelzpunkt liegt bei 76°.

0.1526 g Sbst.: 0.4174 g CO_2. 0.1035 g H_2O. — 0.1804 g Sbst.: 18.2 ccm N (16°, 756 mm).

$C_{15}H_{18}N_2O$. Ber. C 74.33, H 7.43, N 11.57.
Gef. » 74.59, » 7.53, » 11.78.

Löst man die Amidobase in Salzsäure und dampft die Lösung vorsichtig ein, so hinterbleibt das salzsaure Salz als ein brauner schmieriger Rückstand; nimmt man diesen mit Alkohol auf und setzt zur Lösung Aether, so fällt das salzsaure Salz, $C_{15}H_{18}N_2O.HCl$, als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der bei 85° schmilzt, sich leicht in Alkohol, schwerer in Wasser löst und in Aether unlöslich ist. Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt, bräunt sich das Salz bei längerem Stehen an der Luft.

0.1537 g Sbst.: 0.3640 g CO_2, 0.0965 g H_2O.

$C_{15}H_{18}N_2O.HCl$. Ber. C 64.74, H 6.83.
Gef. » 64.58, » 6.98.

Das Golddoppelsalz, $C_{15}H_{18}N_2O.HCl.AuCl_3$, ist ein rother, rosettenförmig krystallisirender Körper vom Schmp. 117°. Das Salz löst sich leicht in Alkohol und salzsäurehaltigem Wasser.

0.1948 g Sbst.: 0.0664 g Au.

$C_{15}H_{18}N_2O.HCl.AuCl_3$. Ber. Au 33.91. Gef. Au 34.07.

Das Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{18}N_2O.HCl)_2PtCl_4$, fällt als orangerother Niederschlag aus, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt; es bildet sternförmige Krystalle, die bei 134° schmelzen.

0.1777 g Sbst.: 0.0391 g Pt.

$(C_{15}H_{18}N_2O.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 21.80. Gef. Pt 22.00.

Reduction des Orthonitrophenyl-β'-Aethyl-α-Picolyl-Alkins mit Natrium und Alkohol.

Die Nitrobase wurde nach der Ladenburg'schen Methode mit Natrium und Alkohol reducirt, das Reactionsproduct mit Wasser versetzt, der unverändert gebliebene Alkohol abdestillirt und schliesslich die Base, die sich in Form eines braunen Oeles abgeschieden hatte, mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Destillat wurde salzsauer gemacht und eingedampft. Als Rückstand hinterblieb das salzsaure Salz in Form eines braunen, schmierigen Körpers. Dieser Rückstand wurde in Salzsäure gelöst und die Lösung mit festem Kali versetzt. Die Base schied sich in Form eines dunkelgelben Oeles ab, dem ein höchst unangenehmer Geruch anhaftete. Zur weiteren Rei-

nigung dieses Oeles wurde dasselbe mit Aether aufgenommen, der Aether verdunstet und der Rückstand nochmals in Salzsäure gelöst. Die Lösung wurde von den Verunreinigungen abfiltrirt und die Base wieder durch Alkali abgeschieden; sie bildete ein gelbes Oel. Die salzsaure Lösung der Base wurde mit Platinchlorid versetzt. Hervorzuheben ist, dass, wie die Analysenresultate des Platin- und Quecksilber-Doppelsalzes zeigen, durch Natrium und Alkohol auch in diesem Falle nicht nur der Pyridinkern, sondern auch die Nitrogruppe reducirt wird.

Die Formel der freien Base wäre demnach folgende:

$$NH_2.C_6H_4.CH(OH).CH_2.C_5H_9N.C_2H_5.$$

Das Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{24}N_2O.HCl)_2PtCl_4$, fällt als dunkelorangeroth gefärbter, amorpher Niederschlag aus, wenn man die salzsaure Lösung des durch die Reduction gewonnenen gelben Oeles mit Platinchlorid versetzt. Das Salz wurde durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser gereinigt; es löst sich leicht in Alkohol und schmilzt bei 126° unter Zersetzung.

0.1404 g Sbst.: 0.2059 g CO_2, 0.0710 g H_2O. — 0.1863 g Sbst.: 0.0405 g Pt.

$(C_{15}H_{24}N_2O.HCl)_2PtCl_4$. Ber. C 39.76, H 5.52, Pt 21.54.
Gef. » 39.99, » 5.62, » 21.73.

Das Quecksilberdoppelsalz, $(C_{15}H_{24}N_2O.HCl)_2HgCl_2$, ist ein gelber, amorpher Niederschlag, der durch Waschen mit kaltem Wasser analysenrein gemacht wird; auch dieses Salz schmilzt nur unter Zersetzung. Es löst sich leicht in Alkohol und in heissem Wasser.

0.1614 g Sbst.: 0.0443 g HgS. — 0.1633 g Sbst.: 0.2569 g CO_2, 0.0848 g H_2O.

$(C_{15}H_{24}N_2O.HCl)_2HgCl_2$. Ber. C 42.80, H 5.95, Hg 23.71.
Gef. » 42.91, » 5.77, » 23.66.

Das Golddoppelsalz, $C_{15}H_{24}N_2O.HCl.AuCl_3$, ist ein dunkelgelber, amorpher Körper, der leicht in Alkohol und salzsäurehaltigem Wasser löslich ist.

0.1499 g Sbst.: 0.0505 g Au.

$C_{15}H_{24}N_2O.HCl.AuCl_3$. Ber. Au 33.56. Gef. Au 33.67.

Ueber Phenyl-β'-Aethyl-α-Picolyl-Alkin, $C_6H_5.CH(OH).CH_2.C_5H_3N.C_2H_5$.

Zur Gewinnung dieser Base wurden berechnete Mengen von Benzaldehyd und Aldehydcollidin mit Wasser im Bombenrohre 10 Stdn. auf 150° erhitzt. Die weitere Verarbeitung war vollständig analog dem ersten Falle; sie wurde nur dadurch etwas modificirt, dass das ziemlich reichlich unverändert gebliebene Aldehydcollidin mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Nach dieser Destillation schied sich die Base aus der langsam erkaltenden Lösung in

Form von grossen, prachtvoll seidenglänzenden Krystalltafeln aus. Die Base wurde durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Das Phenyl-β'-Aethyl-α-Picolyl-Alkin, $C_{15}H_{17}NO$, ist ein weisser, sehr schön krystallisirter Körper vom Schmp. 88°; er löst sich leicht in Alkohol und Aceton, schwerer in Aether und in heissem Wasser, in kaltem Wasser ist er unlöslich.

0.1403 g Sbst.: 0.4085 g CO_2, 0.0934 g H_2O. — 0.1688 g Sbst.: 9.1 ccm N (15°, 754 mm).

$C_{15}H_{17}NO$. Ber. C 79.29, H 7.49, N 6.17.
Gef. » 79.40, » 7.39, » 6.30.

Das Golddoppelsalz, $C_{15}H_{17}NO.HCl.AuCl_3$, fällt als gelber Niederschlag aus, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit Goldchlorid versetzt. Es bildet schöne, grosse Krystalle, die bei 111° schmelzen und sich leicht in Alkohol, sowie in salzsäurehaltigem Wasser lösen.

0.1499 g Sbst.: 0.0524 g Au.

$C_{15}H_{17}NO.HCl.AuCl_3$. Ber. Au 34.8. Gef. Au 34.9.

Das Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{17}NO.HCl)_2PtCl_4$, ist ein dunkelgelber, gut krystallisirter Körper.

0.1833 g Sbst.: 0.0419 g Pt.

$(C_{15}H_{17}NO.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 22.6. Gef. Pt 22.8.

---

295. H. Korten und R. Scholl: Ueber ω-Halogenacetophenonoxime.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Die durch Versuche begründet und befestigt gewesene Anschauung, das α-Halogenketone mit der Gruppe .CO.CHCl. durch Hydroxylamin, nach einem der Osazonbildung aus Ketosen und Phenylhydrazin entsprechenden Vorgange, ohne nachweisbare Zwischenproducte in Glyoxime verwandelt würden[1]),

$$R_1.CO.CHCl.R_2 + 2NH_2.OH = R_1.C(:N.OH).C(:N.OH).R_2 + H_2O + HCl + H_2,$$

ist für die Verbindungen der Fettreihe durch Scholl und Mathaiopoulos[2]) widerlegt worden, welche zeigten, dass unter geeigneten Bedingungen hierbei in glatter Reaction die α-Halogenketoxime

---

[1]) Schramm, diese Berichte 16, 2183 [1883], Strassmann, diese Berichte 22, 419 [1889], Hantzsch und Wild, Ann. d. Chem. 289, 285 u. 292 [1896].

[2]) Diese Berichte 29, 1550 [1396].

$R_1.C(:N.OH).CHCl.R_2$ entstehen. Im Folgenden soll gezeigt werden, dass auch in der aromatischen Reihe, entgegen den Beobachtungen von Schramm und Strassmann (a. a. O.), diese primären Einwirkungsproducte leicht gefasst werden können, wenn man nur die Oximirung nicht in neutraler oder alkalischer, sondern in mineralsaurer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur sich vollziehen lässt.

Die auf diesem Wege aus ω-Halogenacetophenon erhaltenen aromatischen α-Halogenketoxime sind Körper von grosser Krystallisationsfähigkeit, die der Synphenylreihe angehören. Beim Oximiren in alkalischer Lösung lassen sich neben den Glyoximen als Hauptproducten auch die Antiphenylketoxime, aber nur in sehr geringer Menge, erhalten.

Das aliphatisch gebundene Halogen dieser Verbindungen ist sehr reactionsfähig gegen Alkalien und Ammoniak. Durch Letzteres werden sie leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur in tertiäre Amine verwandelt, welche, soweit sich aus unseren Versuchen in dieser Richtung entnehmen lässt, bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure unter theilweiser Entoximirung und darauffolgender Wasserabspaltung in Paroxazinderivate übergehen.

I. ω-Monochloracetophenonoxim.

ω-Monochloracetophenon.

Die von Gautier[1]) gegebene Vorschrift für ω-Chloracetophenon — langsames Einleiten von Chlor bei hellem Tageslichte und unter Kühlung in eine Schwefelkohlenstofflösung von Acetophenon — hat den Uebelstand, dass selbst bei langsamem Einleiten des Chlors der Punkt der verlangten Gewichtszunahme in Folge der Löslichkeit des Chlorwasserstoffs in Schwefelkohlenstoff und der Flüchtigkeit des Letzteren schwer zu treffen ist, und deshalb in der Regel ein öliges Reactionsproduct erhalten wird, dessen Verarbeitung durch die unausstehliche Wirkung seiner Dämpfe auf die Augen recht mühsam ist. Wir haben das ω-Chloracetophenon nach folgendem bequemeren Verfahren gewonnen.

In einer grossen Waschflasche oder einem mit doppelt durchbohrtem Pfropfen verschlossenen Cylinderglase, deren Gasableitungsrohr über der Wasseroberfläche eines nebenstehenden wasserbeschickten Kölbchens mündet, werden 20 g Acetophenon — mehr auf einmal anzuwenden, ist für einen glatten Verlauf nicht empfehlenswerth — in 100 g Eisessig gelöst, das Ganze auf einem Brette auf der Waage tarirt, und nun, bei warmem Wetter zweckmässig unter Kühlung,

[1]) Ann. d. Chimie et de Phys. [6] 14, 379 [1888]; vgl. auch das Verfahren von Collet, Bull. soc. chim. [3] 17, 506 [1897] aus Benzol, Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid.

Chlor in raschem Strome bis zur geforderten Gewichtszunahme eingeleitet und die Flüssigkeit sodann, falls sie noch unverbrauchtes Chlor enthält, bis zur Farblosigkeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der entweichende Chlorwasserstoff wird von dem vorgelegten Wasser aufgenommen. Im zerstreuten Tageslichte ist die ganze Reaction in 10—12, bei bedecktem Himmel in 15—20 Minuten beendet.

Die farblose Lösung wird sofort in viel Eiswasser gegossen, wobei sich das ω-Chloracetophenon als rasch erstarrendes Oel abscheidet. Die Krystalle werden durch Absaugen von kleinen Mengen Oel befreit und bis zum Schmelzpunkt 58—59° aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Aus der Siede-Fraction 245—255° der öligen Filtrate lässt sich bei starker Abkühlung noch etwas Chlorketon gewinnen, sodass mit Leichtigkeit eine dem angewandten Acetophenon gleiche Menge reines ω-Chloracetophenon erhalten werden kann.

Synphenylchlormethylketoxim, $\begin{matrix} C_6H_5.C.CH_2Cl \\ HO.\ddot{N} \end{matrix}$.

ω-Chloracetophenon (1 Mol.) und salzsaures Hydroxylamin (3 Mol.) werden mit Hülfe von wenig Methylalkohol und Wasser zu einer homogenen Flüssigkeit vereinigt und diese bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen gelassen. Das gebildete Oxim wird durch Zusatz von Wasser ausgefällt und zeigt roh den Schmp. 86—88°, nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff den Schmp. 88.5—89°. Die Ausbeute an Reinproduct ist gleich der Menge des angewandten Ketons.

C_8H_8ONCl. Ber. C 56.63, H 4.7, N 8.26, Cl 20.94.
Gef. » 56.46, » 4.8, » 8.12, » 12.00.

Da sich das Oxim, wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, unter plötzlicher Gasentwickelung zersetzt, wurde es für die Elementaranalyse mit Bleichromat gemischt. Dabei wurden bei etwa 20 Verbrennungen die verschiedensten Werthe für Kohlenstoff, mitunter zu viel, in der Regel aber viel zu wenig gefunden. Das Zuviel erklärt sich dadurch, dass bekanntlich beim Verbrennen von mit Bleichromat gemischten stickstoffhaltigen Substanzen besonders leicht Stickstoffoxyde entstehen, in grösserer Menge als bei Anwendung von Kupferoxyd [1]); für das häufigere Zuwenig an Kohlendioxyd haben wir lange keine Erklärung gefunden. Da aber die Fehler in die üblichen Grenzen zurückgingen, sobald wir, bei im Uebrigen gleicher Anordnung — vorgelegtem körnigem Bleichromat und langer Kupferspirale — die Substanz statt mit Bleichromat, mit Kupferoxyd gemischt verbrannten, so muss als Ursache des ursprünglichen Misserfolges gelten, dass das

[1]) Fresenius, quantit. Analyse, 6. Aufl. 2, 47.

aus der Mischung der Substanz mit Bleichromat gebildete Chlorble in geschmolzenem Zustande den abgeschiedenen Kohlenstoff umhüllte und ihn dadurch der weiteren Verbrennung entzog. Aehnliche Beobachtungen hat Gorup-Besanez[1]) beim Verbrennen des Dibromtyrosins gemacht.

Die Dämpfe des ω-Chloracetophenonoxims sind für die Augen unerträglich. In festem Zustande oder in Lösung auf die Haut gebracht, verursacht es nach einiger Zeit ein lange anhaltendes, brennendes Gefühl. Alkalisalze haben wir in Folge der grossen Reactionsfähigkeit des Chlors nicht erhalten können.

Configurationsbestimmung. 5 g reines Oxim vom Schmp. 88.5—89° wurden nach der von Hantzsch[2]) für die Configurationsbestimmung asymmetrischer Oxime benutzten Beckmann'schen Umlagerung in absolut-ätherischer Lösung mit Phosphorpentachlorid behandelt und das Reactionsproduct mit Wasser zersetzt. Die aus der Aetherschicht gewonnene Verbindung zeigte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser Chlorgehalt und Schmp. 134.5° des Chloracetanilids.

C_8H_8ONCl. Ber. Cl 20.9. Gef. Cl 20.5.

Aus dieser Umwandlung,

$$CH_2Cl.\overset{\cdot\cdot}{C}.C_6H_5 \longrightarrow CH_2Cl.\dot{C}O$$
$$\quad\quad N.OH \quad\quad\quad\quad NH.C_6H_5$$

ergiebt sich für das Oxim vom Schmp. 88.5—89° die Configuration des Synphenylchlormethylketoxims.

Carbanilido-Synphenylchlormethylketoxim,
$C_6H_5.C(CH_2Cl):N.O.CO.NH.C_6H_5$.

Wurde durch Eindunsten einer benzolischen Lösung von 1 g Oxim und 0.7 g Phenylisocyanat erhalten. Es krystallisirt aus Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmp. 118—120°.

$C_{15}H_{13}O_2N_2Cl$. Ber. Cl 12.3. Gef. Cl 12.7.

Acetyl-Synphenylchlormethylketoxim, $C_6H_5.C(CH_2Cl):N.O.CO.CH_3$, erhalten durch Eindunsten einer Lösung des Oxims in wenig Essigsäureanhydrid im Vacuum, krystallisirt aus heissem Ligroïn in Nadeln vom Schmp. 67—68°.

$C_{10}H_{10}O_2NCl$. Ber. Cl 16.78. Gef. Cl 17.09.

Trioximidotriphenacylamin, $[C_6H_5.C(:N.OH).CH_2]_3N$.

ω-Chloracetophenon geht mit wässrigem Ammoniak in sogen. Isoindol, d. i. α-γ-Diphenylpyrazin[3]), beim Einleiten von Ammoniakgas

[1]) Zeitschr. für analyt. Chem. 1, 438 [1862].
[2]) Diese Berichte 23, 2325, 2776 [1890].
[3]) Städel und Rügheimer, diese Berichte 9, 563 [1876].

in seine ätherische Lösung in zwei isomere Chlordiphenacyle über[1]). ω-Chloracetophenonoxim zeigt ein ganz anderes Verhalten. Es liefert mit Ammoniak unter allen Bedingungen Trioximidotriphenacylamin, ein Analogon des von Matthaiopoulus[2]) aus Monochloracetoxim und Ammoniak erhaltenen Trioximidotriacetonylamins,

$$[CH_3.C(:N.OH).CH_2]_3N.$$

Das beim Uebergiessen des fein gepulverten Oxims mit concentrirtem Ammoniak schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen entstehende oder beim Einleiten von Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Oxims gefällte, durch Wasser vom Salmiak befreite, pulverige, scheinbar amorphe Trioximidotriphenacylamin ist so gut wie rein. In Wasser und den gebräuchlichen organischen Mitteln ist es so gut wie unlöslich, ausgenommen Eisessig und Nitrobenzol, aus denen es sich aber nur mit grossen Verlusten umkrystallisiren lässt. Man kann es indessen direct in glänzenden Krystallblättchen erhalten, wenn man die alkoholische Lösung des Oxims mit concentrirtem wässrigem Ammoniak versetzt. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 222°, ist leicht löslich in Natronlauge und wird daraus durch verdünnte Säuren wieder gefällt.

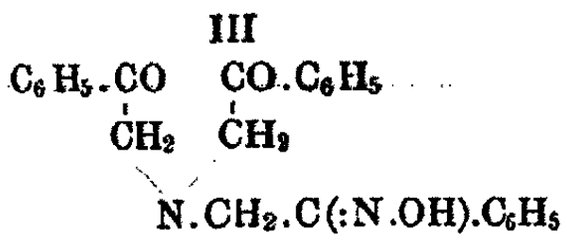
$C_{24}H_{24}O_3N_4$. Ber. C 69.2, H 5.7, N 13.4.
Gef. » 68.4, » 5.9, » 13.2.

Bei der Einwirkung von heisser concentrirter Salzsäure auf Trioximidotriphenacylamin entstehen nebeneinander ein farbloses (I) und ein gelbes (II) Chlorhydrat von der Zusammensetzung

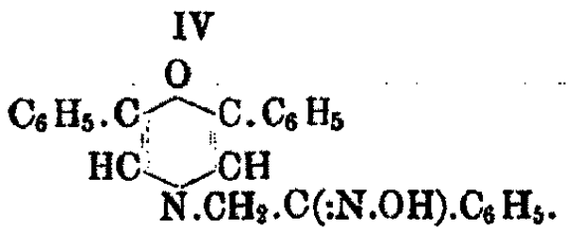
$C_{24}H_{26}O_4N_2Cl_2$ (I) und $C_{24}H_{21}O_2N_2Cl$ (II),

die wir nicht eingehend untersucht haben.

III



IV

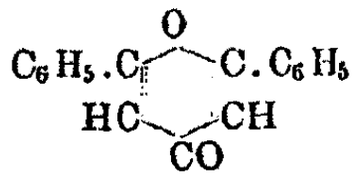


Ob die Beziehungen der Basen (III und IV) dieser beiden Salze zu einander in diesen Formeln den richtigen Ausdruck finden, können wir nicht mit Sicherheit behaupten. Wenigstens ist es uns nicht gelungen, das farblose Salz (I) durch Wasserabspaltung in das gelbe (II) zu verwandeln. Letzteres wäre das erste bekannte Derivat des nicht hydrirten Paroxazins und zu bezeichnen als Oxim des *N*-Phenacyl-α,α-diphenylparoxazins. Die Fluorescenz der alkoholischen Lösung der zuge-

[1]) Dieselben, diese Berichte **9**, 1760 [1876]. Paal und Stern, diese Berichte **32**, 530 [1899].

[2]) Diese Berichte **31**, 2396 [1898].

hörigen Base ist geeignet, die Auffassung zu stützen, da sie an dieselbe Erscheinung bei dem analog constituirten Diphenylpyron



erinnert.

Zur Darstellung der beiden Salze wurde das Trioximidotriphenacylamin mit Alkohol übergossen und concentrirte Salzsäure bis zur Lösung hinzugefügt. Beim darauffolgenden Erwärmen auf dem Wasserbade färbt sich die Lösung gelb und erstarrt nach etwa 15 Minuten zu einem Brei von glänzenden Krystallschüppchen des farblosen Salzes, während das gelbe Salz in Lösung bleibt.

a. Farbloses Salz, $C_{24}H_{22}O_3N_2.2HCl.H_2O$.

Das auf dem Filter gesammelte, mit Alkohol und Aether gewaschene Salz krystallisirt aus heissem Eisessig in glänzenden weissen Blättchen vom Schmp. 242°.

$C_{24}H_{26}O_4N_2Cl_2$. Ber. C 60.39, H 5.45, N 5.9, Cl 14.9.
Gef. » 60.63, » 5.64, » 6.2, » 15.3.

Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen dunkelblau, wird bei Wasserzusatz nach dem Erkalten erst violet, dann rosa, schliesslich farblos und scheidet dann beim Stehen farblose Nädelchen, wahrscheinlich eines Sulfates, aus.

Die aus dem Chlorhydrat freigemachte Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmp. 92°.

b. Das gelbe Salz, $C_{24}H_{21}O_2N_2.HCl$,

ist in dem alkoholisch-salzsauren Filtrate des weissen Salzes, neben dem durch Entoximirung entstandenen Hydroxylamin, enthalten. Die Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit siedendem Chloroform ausgezogen und der glasig erstarrte Verdampfungsrückstand des Chloroforms durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol gereinigt. Das Salz bildet gelbe Kryställchen, die unter Zersetzung bei 208° schmelzen, löst sich in den gebräuchlichen organischen Mitteln, ausgenommen Aether und Ligroïn, und giebt mit concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen eine rothgelbe Lösung.

$C_{24}H_{21}O_2N_2Cl$. Ber. C 71.2, H 5.2, N 6.9, Cl 8.7.
Gef. » 71.24, 71.48, » 5.4, 5.2, » 6.51, » 8.47.

Die aus dem Salz abgeschiedene freie Base bildet, durch Ausfällen aus benzolischer Lösung mit Ligroïn oder durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt, gelbrothe Kryställchen vom Schmp. 191° und zeigt in verdünnter alkoholischer Lösung gelbrothe

Fluorescenz, färbt auch in dieser Lösung die thierische Faser mit gelbrother Farbe.

II. ω-Bromacetophenonoxim, $C_6H_5.C(:N.OH).CH_2Br$.

Dieses Oxim wurde in zwei raumisomeren Formen erhalten, als Synphenyl-Verbindung beim Oximiren in saurer, als Antiphenyl-Verbindung in sehr geringen Mengen beim Oximiren in alkalischer Lösung.

a) Synphenylbrommethylketoxim, $\begin{matrix} C_6H_5.C.CH_2Br \\ \ddot{} \\ HO.N \end{matrix}$.

ω-Bromacetophenon[1]) (1 Mol.) und salzsaures Hydroxylamin (3 Mol.) werden durch wenig Methylalkohol und Wasser in homogene Lösung gebracht, die Flüssigkeit 5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und das Oxim durch Wasser ausgefällt. Aus heissem Schwefelkohlenstoff krystallisirt es in derben würfelförmigen Individuen vom Schmp. 92°, aus Ligroïn in langen Nadeln vom selben Schmp., die sich in der Mutterlauge in kurzer Zeit in die derben Würfel verwandeln.

C_8H_8ONBr. Ber. C 44.86, H 3.7, N 6.54, Br 37.38.
Gef. » 45.23, » 4.1, » 6.72, » 37.51.

Bei der Verbrennung wurden dieselben Wahrnehmungen gemacht wie beim ω-Chloracetophenonoxim.

Die Krystalle vom Schmp. 92° sind, obwohl sich Letzterer auch bei wiederholtem Umkrystallisiren des Körpers aus Schwefelkohlenstoff oder Ligroïn kaum merkbar verändert, keine einheitliche Verbindung, sondern

---

[1]) In dem von der Firma Dr. König in Leipzig-Plagwitz bezogenen ω-Bromacetophenon, das zu den ersten Oximirungsversuchen benutzt worden war, haben wir einen in verdünntem Alkohol schwerer als das Keton löslichen, aus Eisessig in gelben Prismen krystallisirenden Körper vom Schmp. 134° und der Zusammensetzung $C_{16}H_9Br_3$ aufgefunden.

$C_{16}H_9Br_3$. Ber. C 43.54, H 2.04, Br 54.42.
Gef. » 43.78, » 2.50, » 54.52.

Molekulargewicht nach der Gefriermethode in Benzollösung:

$C_{16}H_9Br_3$. Ber. 441. Gef. 391.

Die Firma theilte uns auf Befragen mit, dass ihr Präparat nach dem, später auch von uns benutzten, Möhlau'schen Verfahren (Diese Berichte 15, 2464 [1882].) gewonnen sei. Die Verbindung stand uns nur in kleiner Menge zur Verfügung und konnte nicht wieder erhalten werden. Es ist denkbar, dass bei der Bromirung des Acetophenons, neben ω-Bromacetophenon, in kleiner Menge ein gleichzeitig im Kern bromirtes Product $Br.C_6H_4.CO.CH_2Br$ entstanden war, und dass diese beiden miteinander unter Austritt von Wasser in Reaction getreten waren:

$$C_8H_7OBr + C_8H_6OBr_2 = 2\,H_2O + C_{16}H_9Br_3.$$

In diesem Falle hätte man es vielleicht mit einem entfernten Verwandten der Liebermann'schen Truxillsäuren zu thun.

ein Gemisch der beiden isomeren Oxime, in welchem die Synverbindung soweit überwiegt, dass bei der Configurationsbestimmung nur ein einziges Säureamid isolirt werden konnte. Die reine Synverbindung krystallisirt aus dem alkoholisch-wässrigen Filtrate des Productes vom Schmp. 92° nach mehreren Tagen in sehr kleiner Menge aus und zeigt, aus Ligroïn krystallisirt, den Schmp. 89.5°. Sie ist, ausgenommen Ligroïn, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln. In den geringsten Mengen, namentlich in Lösung, auf die Haut gebracht, verursacht sie nach einiger Zeit ein brennendes Gefühl; ihre Dämpfe sind für die Augen unerträglich.

Configurationsbestimmung. Das Oxim vom Schmp. 92° wurde in bekannter Weise in ätherischer Lösung mit Phosphorpentachlorid und hierauf mit Wasser behandelt. Das aus der ätherischen Schicht gewonnene, durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigte Reactionsproduct erwies sich durch Schmelzpunkt (130—131°) und Chlorgehalt als Monobromacetanilid $C_6H_5.NH.CO.CH_2Br$.

C_8H_8ONBr. Ber. Br 37.38. Gef. Br 37.59.

Das Oxim vom Schmp. 92, bezw. 89.5° ist damit als Synphenylbrommethylketoxim gekennzeichnet.

Carbanilido-Synphenylbrommethylketoxim,

$$C_6H_5.C(CH_2Br):N.O.CO.NH.C_6H_5,$$

wurde aus dem Oxim vom Schmp. 92° und Phenylcyanat wie die entsprechende Chlorverbindung dargestellt; es krystallisirt aus einem gleichtheiligen Benzol-Ligroïn-Gemisch in seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 120—121°.

$C_{15}H_{13}O_2N_2Br$. Ber. Br 24.02. Gef. Br 24.23.

Acetyl-Synphenylbrommethylketoxim, $C_6H_5.C(CH_2Br):N.O.CO.CH_3$, wurde aus dem Oxim vom Schmp. 92° und Essigsäureanhydrid gewonnen und zeigt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus einem Benzol-Ligroïn-Gemisch den Schmp. 74—75°.

$C_{10}H_{10}O_2NBr$. Ber. Br 31.25. Gef. Br 31.07.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf ω-Bromacetophenonoxim in ätherischer Lösung entsteht dasselbe Trioximidotriphenacylamin $[C_6H_5.C(:N.OH).CH_2]_3N$ vom Schmp. 222°, wie aus ω-Chloracetophenonoxim.

b) Antiphenylbrommethylketoxim, $\begin{matrix} C_6H_5.C.CH_2Br \\ \ddot{N}.OH \end{matrix}$.

Das Antiphenyloxim ist schwerer löslich als das Synisomere, fällt daher aus der methylalkoholischen oder benzolischen Lösung des rohen Synoxims vom Schmp. 92° bei vorsichtigem Zusatz von Wasser bezw. von Ligroïn zuerst aus und kann, wenn man mit der gefällten Menge denselben Vorgang etwa 10-mal wiederholt oder wenn man das rohe Oxim 10—20-mal aus viel tiefsiedendem Ligroïn umkry-

stallisirt, in kleiner Menge rein erhalten werden. Es bildet nadelförmige Krystalle vom Schmp. 96.5—97°.

In etwas grösserer Menge wird es beim Oximiren des ω-Bromacetophenons in alkalischer Lösung erhalten. 5 g (1 Mol.) ω-Bromacetophenon wurden in wenig Aethylalkohol mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 1.75 g (1 Mol.) salzsauren Hydroxylamins und einer solchen von 0.58 g (1 At.) Natrium in 12 g Aethylalkohol vermischt. Nach 24 Stunden wurde die Flüssigkeit mit Aether und Wasser durchgeschüttelt und die getrocknete Aetherlösung im Vacuum eingedunstet, wobei eine gelbrothe halbfeste Masse zurückblieb. Diese wurde auf Thon gestrichen, der feste Rückstand mit kaltem Chloroform ausgezogen, wobei Phenylglyoxim ungelöst zurückblieb, und der Verdampfungsrückstand des Chloroforms in wenig Aether aufgenommen. Die Aetherlösung enthält das Antiphenylbrommethylketoxim; ungelöst bleibt ein Körper, der roh bei etwa 200° unter plötzlicher Zersetzung schmilzt und offenbar identisch ist mit dem vom Scholl[1]) aus Isonitrosoacetophenon und salzsaurem Hydroxylamin erhaltenen 1-Phenyl-3-oximidobenzyl-2-isoxazolonoxim, $C_{16}H_{13}O_3N_3$. Das aus der Aetherlösung gewonnene Antiphenyloxim wurde bis zum Schmp. 96.5—97° aus viel tiefsiedendem Ligroïn umkrystallisirt. Es zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Gelbfärbung. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt 0.4—0.5 g aus 5 g Bromacetophenon.

C_8H_8ONBr. Ber. C 44.86, H 3.7, N 6.54, Br 37.38.
Gef. » 45.40, » 4.7, » 7.20, » 37.62.

III. *m*-Nitro-ω-bromacetophenonoxim, $m.NO_2.C_6H_4.C(:N.OH).CH_2Br$.

Das von Hunnius[2]) durch Nitriren von ω-Bromacetophenon erhaltene *m*-Nitro-ω-bromacetophenon haben wir durch Bromiren von *m*-Nitroacetophenon, das uns gerade zur Verfügung stand, in Eisessiglösung nach dem Möhlau'schen Verfahren[3]) für die Bromirung des Acetophenons dargestellt. Wir erhielten aus 50 g *m*-Nitroacetophenon 48 g reines Bromderivat vom Schmp. 96°.

Syn-*m*-nitrophenyl-brommethylketoxim, $m.NO_2.C_6H_4.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_2Br$ / $HO.\overset{\cdot\cdot}{N}$

Das Oxim entsteht durch 5—6-stündiges Stehenlassen einer homogenen Mischung von 10 g (1 Mol.) Keton in Methylalkohol mit 8.5 g (3 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin in wenig Wasser. Man fällt es durch Wasser aus, löst es in heissem Benzol, fügt heisses Ligroïn

[1]) Diese Berichte 30, 1287 [1897]. [2]) Diese Berichte 10, 228 [1877].
[3]) Diese Berichte 15, 2464 [1882].

bis zur beginnenden Trübung hinzu und lässt langsam erkalten. Es krystallisirt dann in gelblichen Nädelchen vom Schmp. 126.5—127°.

$C_8H_7O_3N_2Br$. Ber. N 10.81, Br 30.88.
Gef. » 10.69, » 31.30.

Es ist viel beständiger als die nicht nitrirten Derivate, auch fehlen ihm die schmerzhafte Wirkung auf die Haut und die thränenreizende der Dämpfe fast ganz.

Durch Behandeln der absolut ätherischen Lösung des Oxims mit Phosphorpentachlorid und darauf mit Wasser nach bekanntem Verfahren erhielten wir *m*-Nitrobromacetanilid, $m.NO_2.C_6H_4.NH.CO.CH_2Br$, das aus heissem Wasser in hellgelben glänzenden Blättchen vom Schmp. 118—119° krystallisirt.

$C_8H_7O_3N_2Br$. Ber. Br 30.88. Gef. Br 31.02.

Carbanilido-m-nitro-ω-bromacetophenonoxim,
$NO_2.C_6H_4.C(CH_2Br):N.O.CO.NH.C_6H_5$,

wurde aus *m*-Nitro-ω-bromacetophenonoxim und Phenylcyanat gewonnen. Es krystallisirt aus einem heissen Benzol-Ligroïn-Gemisch in gelblichen Nädelchen vom Schmp. 145—146°.

$C_{15}H_{12}O_4N_3Br$. Ber. Br 21.2. Gef. Br 21.9.

Acetyl-m-nitro-ω-bromacetophenonoxim,
$NO_2.C_6H_4.C(CH_2Br):N.O.COCH_3$,

wurde beim Eindunsten einer Lösung des Oxims in wenig Essigsäureanhydrid als Syrup erhalten, der nach mehrtägigem Stehen im Vacuum erstarrte. Aus einem heissen Gemisch von Benzol mit Ligroïn krystallisirt es in gelblichen Nädelchen vom Schmp. 64—65°.

$C_{10}H_9O_4N_2Br$. Ber. Br 26.57. Gef. Br 26.83.

---

296. A. Schöfer: Einige Beobachtungen über das Propylpseudonitrol und das symm. Tetramethyldinitroazoxymethan.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Durch die in den letzten Jahren von Piloty aufgefundenen Methoden zur Darstellung aliphatischer Nitrosokörper[1]) ist die Zahl dieser Verbindungen bedeutend gewachsen. Gleichzeitig hat die von v. Baeyer[2]) vorausgesehene und von Piloty ausgeführte Darstellung der secundären Bromnitrosokörper $>C<^{NO}_{Br}$, die ursprünglich von

[1]) Diese Berichte 29, 1559 [1896]; 31, 221, 445, 1878 [1898].
[2]) Diese Berichte 28, 650 [1895].

V. Meyer aufgestellte Nitronitrosoformel der Pseudonitrole $>C<^{NO_2}_{NO}$ endgültig bestätigt. Trotzdem ist über die Eigenschaften dieser Verbindungen, auch ihres einfachsten Vertreters, noch wenig bekannt, was die Veranlassung zur Anstellung der im Folgenden mitgetheilten Versuche gewesen ist.

Bereitung von Propylpseudonitrol.

Obwohl die von R. Scholl[1]) aufgefundene, von E. Bamberger[2]) in ihrem Chemismus aufgeklärte Bildungsweise der Pseudonitrole aus Ketoximen und ätherischem Stickstofftetroxyd gegenüber der V. Meyerschen Methode aus secundären Nitroparaffinen und salpetriger Säure einen praktischen Fortschritt bedeutete und auch heute noch das zweckmässigste Verfahren darstellt[3]), so liefert doch auch sie die Pseudonitrole, namentlich die von niederem Molekulargewichte, noch in wenig befriedigender Ausbeute und ist durch die Verwendung von flüssigem Stickstofftetroxyd etwas unbequem. Einige neue Versuche in dieser Richtung haben zwar zu keiner Verbesserung der Ausbeute geführt, aber einen Weg finden lassen, der zur raschen Darstellung kleiner Mengen von Propylpseudonitrol empfohlen werden kann, nämlich die Einwirkung von salpetriger Säure in wässriger Lösung auf Acetoxim.

1 g Acetoxim (1 Mol.) und 2.84 g Natriumnitrit (3 Mol.) wurden zusammen in 20 g Wasser gelöst, tropfenweise 8 g einer etwa 30-procentigen Schwefelsäure zugesetzt und die Flüssigkeit einige Stunden stehen gelassen. Dabei scheidet sich das Pseudonitrol als bläuliches Pulver aus und wird durch Verreiben auf porösem Thon gereinigt. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt gegen 0.2 g.

Einwirkung von methylalkoholischem Natron

Während Propylpseudonitrol durch wässrige Alkalien in der Kälte so gut wie garnicht angegriffen wird, wird es durch methylalkoholisches Natron rasch zersetzt. Zu einer Lösung von 2 g Pseudonitrol in Methylalkohol wurde so lange methylalkoholisches Natron gefügt, bis die blaue Lösungsfarbe verschwunden war. Wurde die Lösung nun mit Wasser verdünnt und mit Kohlensäure gesättigt, so liessen sich ihr mit Aether kleine Mengen von Acetoxim entziehen, während die wässrige Mutterlauge Natriumnitrat, neben wenig Nitrit, enthielt. Propylpseudonitrol wird also durch methyl-

[1]) Diese Berichte 21, 508 [1888]. [2]) Diese Berichte 33, 1781 [1900].
[3]) Vergl. auch Wolff, Ann. d. Chem. 288, 32 [1895]; Schmidt, diese Berichte 33, 872 [1900]; Auger, Bull. soc. chim. Paris (3) 23, 333 [1900].

alkoholisches Natron, wenigstens zum Theil, in folgender Weise zersetzt:

$$CH_3.C<\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix}.CH_3 + NaOH = NaNO_3 + CH_3.C(:N.OH).CH_3.$$

Der Vorgang erinnert an die Umwandlung des sec. Bromnitrosopropans, $CH_3.C<\begin{matrix}NO\\Br\end{matrix}.CH_3$, durch Selbstzersetzung oder alkoholisches Ammoniak in Acetoxim[1]).

Durch gasförmiges Ammoniak oder trocknen Chlorwasserstoff wird Propylpseudonitrol in Aether und Chloroformlösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert.

Reduction mittels Aluminiumamalgams.

R. Scholl und K. Landsteiner[2]) haben durch Reduction des Propylpseudonitrols mit freiem Hydroxylamin oder mit Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung Acetoxim erhalten. In der Erwartung, bei Anwendung neutraler Mittel die Reduction bei einem früheren Punkte festhalten zu können, habe ich mit Aluminiumamalgam und feuchtem Aether reducirt[3]), aber auch nichts Anderes als Acetoxim erhalten.

Eine Lösung von 3 g Propylpseudonitrol in 100 g Aether wurde am Rückflusskühler so lange mit Aluminiumamalgam und tropfenweise mit Wasser versetzt, bis Selbsterwärmung und Gasentwickelung aufgehört hatten und Entfärbung eingetreten war. Der vom Thonerdeschlamm getrennte Aether hinterliess eine strahlig erstarrende Krystallmasse, die am Schmelzpunkte und der Ueberführbarkeit in Propylpseudonitrol als Acetoxim erkannt wurde. Die Ausbeute betrug nahezu 1 g, also etwa 50 pCt. der Theorie, was unter Berücksichtigung der grossen Flüchtigkeit des Acetoxims auf eine ziemlich glatte Reaction schliessen lässt.

Einwirkung von primären Aminen.

Piloty und Ruff[4]) haben kurz und ohne Angabe der näheren Umstände und des Erfolges mitgetheilt, dass sich aliphatische Nitrosokörper mit primären Aminen, mit Hydrazin, Phenylhydrazin und Hydroxylamin condensiren lassen.

Primäre Amine und Phenylhydrazin treten mit Propylpseudonitrol schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Reaction. In den meisten Fällen entstanden, neben dem Nitrat des betreffenden Amins, das sich aus den angewandten Aetherlösungen als fester Niederschlag aus-

[1]) Piloty, diese Berichte 31, 455 [1898].
[2]) Diese Berichte 29, 87 [1896].
[3]) vgl. H. Wislicenus, Journ. für prakt. Chem. 54, 60.
[4]) Diese Berichte 31, 221 [1898].

schied, braune harzige Massen, aus welchen ich keine reinen Substanzen isoliren konnte. Nur mit Anilin und Benzylamin liessen sich reine Reactionsproducte gewinnen, Diazoamidobenzol und Benzaldehyd, beide entstanden durch Nitrosirung des primären Amins durch das Propylpseudonitrol, das dabei vermuthlich zunächst in secundäres Nitropropan zerfällt:

$$CH_3.C(NO_2)(NO).CH_3 + 2C_6H_5.NH_2 = CH_3.CH(NO)_2.CH_3 + C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + H_2O,$$

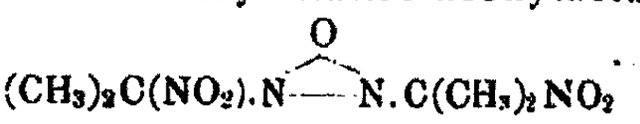
$$CH_3.C(NO_2)(NO).CH_3 + C_6H_5.CH_2.NH_2 = CH_3.CH(NO_2).CH_3 + C_6H_5.CH_2.OH + N_2.$$

Der in der zweiten Reaction entstehende Benzylalkohol wird weiterhin zu Benzaldehyd oxydirt.

Einwirkung von Anilin. 1 g gepulvertes Propylpseudonitrol wurde unter Eiskühlung mit 5—6 g frisch destillirtem Anilin übergossen, die Lösung 20 Stunden stehen gelassen und in überschüssige verdünnte Essigsäure eingetragen. Dabei schied sich ein dunkelbraunes Oel aus, das beim Schütteln zum Theil krystallinisch erstarrte. Durch Aufstreichen auf Thon wurden daraus gelbe Krystallblättchen erhalten, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 98° zeigten und leicht mit Diazoamidobenzol (Benzolazoanilid)[1]) identificirt werden konnten.

Einwirkung von Benzylamin. Versetzt man eine absolut-ätherische Lösung von Propylpseudonitrol (1 g) tropfenweise mit Benzylamin (7 Tropfen), so bemerkt man eine schwache Entwickelung von Stickstoff, und es scheiden sich weisse Nadeln ab, die aus einem Gemisch von salpetersaurem Benzylamin mit wenig Ammoniumnitrat bestehen. Die Aetherlösung hinterlässt beim Eindunsten eine hellbraune, zähe, nach Benzaldehyd riechende Masse. Der Benzaldehyd wurde dieser durch Ausschütteln mit Wasser entzogen und aus der wässrigen Lösung als α-Benzalphenylhydrazon gefällt.

symm.-Tetramethyl-dinitro-azoxymethan,



Diese von Scholl und Born[2]) aus Propylpseudonitrol mit freiem Hydroxylamin neben Acetoxim gewonnene Verbindung ist seinerzeit wegen ihrer Kostbarkeit (Ausbeute aus 10 g Pseudonitrol etwa 0.5 g) nicht weiter untersucht worden. Eine neue Reihe von 16 Ausbeuteversuchen hat auch zu keiner nennenswerthen Verbesserung der Methode geführt. An dem bei dieser Gelegenheit erhaltenen Material habe ich die folgenden Beobachtungen gemacht.

[1]) Nomenclatur von Hantzsch, diese Berichte 33. 2556 [1900].
[2]) Diese Berichte 28, 1366 [1895].

Tetramethyldinitroazoxymethan wird durch Aluminiumamalgam und feuchten Aether bei gewöhnlicher Temperatur kaum angegriffen, ebensowenig durch Natriumamalgam und Alkohol.

Wird es in Eisessiglösung bis zum Erlahmen der Selbsterwärmung mit Zinkstaub reducirt, so erhält man aus dem mit wenig Wasser versetzten und mit Pottasche gesättigten Filtrate durch Ausziehen mit Aether und Eindunsten Acetoxim, das durch Schmelzpunkt, Geruch, Löslichkeit etc. identificirbar war.

Concentrirtes Kali lässt den Azoxykörper, selbst beim Erwärmen, unverändert, desgleichen heisse rauchende Salpetersäure, aus welcher er sogar umkrystallisirt werden kann. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn unter Gasentwickelung, concentrirte Salzsäure, sowie Brom wirken erst gegen 150°, dann aber unter Verkohlung, ein. Bei 25 mm Druck destillirt er bei etwa 100° unter geringer Zersetzung. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke tritt bei etwa 130° in der Regel plötzliche Zersetzung ein, und unter Entbindung von Stickoxyd destillirt ein stechend riechendes Oel über, das kein secundäres Nitropropan enthält, wegen seiner geringen Menge aber nicht näher untersucht werden konnte.

297. A. Wohl: Ueber Amidoacetale und Amidoaldehyde.

[Mittheilung aus dem 1. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 12. Juni 1901.)

Ueber das erste primäre Amidoacetal, $NH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, habe ich[1]) vor einer Reihe von Jahren kurz berichtet. Dieselbe und die entsprechende secundäre Base hat einige Zeit darauf L. Wolff[2]) beschrieben. Derivate, die sich bei der Behandlung mit Säuren zu ringförmigen Verbindungen condensiren, sind von A. Wohl und W. Marckwald[3]), später mehrfach auch von anderen Autoren untersucht worden. Bei der Base selbst hatte sich wegen der ungemeinen Zersetzlichkeit des entstehenden Productes eine glatte, hydrolytische Spaltung durch verdünnte Säuren nicht erzielen lassen. Hier gelangte E. Fischer[4]) durch Anwendung von rauchender Salzsäure zu einem alkoholfreien, salzsauren Salz von starkem Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung, das in alkoholischer Lösung ein Platinchloriddoppelsalz des Amidoaldehyds mit 2 Molekülen Alkohol lieferte. Beim Benzoylamidoacetal führte ihn die Spaltung mit rauchender Salzsäure

[1]) Diese Berichte 21, 616 [1888]. [2]) Diese Berichte 21, 1481 [1888].
[3]) Diese Berichte 22, 568 u. 1358 [1889].
[4]) Diese Berichte 25, 92 ff. 1892].

zum Aldehyd der Hippursäure[1]). Nach derselben Methode untersuchte auf E. Fischer's Veranlassung J. Kraus[2]) das homologe α-Amidopropionacetal. β-Amidoacetale bezw. Aldehyde und noch höhere Glieder dieser Körperklasse sind bisher nicht bekannt geworden. Die von Wolffenstein entdeckten Oxydationsproducte des Piperidins, der sog. δ-Amidovaleraldehyd und seine Homologen sind durch neuere Arbeiten desselben Autors[3]) unzweifelhaft als am Stickstoff oxydirte Piperidinderivate gekennzeichnet worden, und die Beibehaltung der Amidoaldehydformel als Nebenform würde eine bisher unbekannte Art von Tautomerie unter Sauerstoffverschiebung darstellen.

In der oben erwähnten Mittheilung über Amidoacetale (l. c.) hatte ich angegeben, dass ebenso wie das Chloracetal, $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$, auch das β-Chlorpropionacetal, $CH_2Cl.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, das Halogen leicht gegen die primäre Amidogruppe austausche. Die damals nicht weiter verfolgte Untersuchung des β-Amidopropionacetals ist nunmehr in Gemeinschaft mit Hrn. stud. M. Wohlberg wieder aufgenommen worden. Es hat sich gezeigt, dass die hydrolytische Spaltung dieser Base auch in verdünnter wässriger Lösung glatt durchgeführt werden kann; so wurde ein krystallisirtes, saures, oxalsaures Salz des freien β-Amidoaldehyds und ein wasser- und alkohol-freies Platinchloriddoppelsalz derselben Base erhalten; zu Letzterem konnten wir auch durch Spaltung mit rauchender Salzsäure nach E. Fischer's Vorschrift gelangen. Bei den bisher untersuchten Derivaten des β-Amidopropionacetals tritt bei der hydrolytischen Spaltung auch in Fällen, in denen bei α-Amidoacetalen die freie Aldehydgruppe erhalten bleibt, Condensation ein, da ja eine CH_2-Gruppe mehr für den Ringschluss zur Verfügung steht. Es liefert der Phenylthioharnstoff ein Phenyldihydropyrimidylmercaptan,

$$C_6H_5.NH.C(SH):N.CH_2.CH:CH(OH) = H_2O + C_6H_5.N.C(SH):N.CH_2.CH:CH,$$

die Benzoylverbindung ein Condensationsproduct, das als Phenylmetoxazin,

$$C_6H_5.C(OH):N.CH_2.CH.CH:CHOH = H_2O + C_6H_5.C:N.CH_2.CH:CH.O,$$

die Benzylverbindung eine Verbindung, die als ein Phenyldihydropyrrol anzusprechen ist.

$$C_6H_5.CH_2.NH.CH_2.CH:CH.OH = H_2O + C_6H_5.CH.NH.CH_2CH:CH.$$

[1]) E. Fischer, diese Berichte 26, 464 [1893].
[2]) Inaug.-Dissert., Berlin 1895.
[3]) Maass und Wolffenstein, diese Berichte 31, 2587 [1898].

Zu einem primären γ-Amidoacetal bin ich mit Hrn. stud. Schäfer auf folgendem Wege gelangt: das β-Chlorpropionacetal tauscht bei andauerndem Erhitzen mit Cyankalium in Glycerin Alkohol-Lösung ziemlich glatt das Chlor gegen die Cyangruppe aus, und das so entstandene β-Cyanpropionacetal geht, nach Ladenburg's Methode mit Natrium und Alkohol reducirt, in das γ-Amidobutyracetal über.

Es soll versucht werden, von diesem aus durch Umlagerung des Isonitrils in das Nitril[1]) und Reduction des Letzteren auch zum δ-Amidovaleracetal zu gelangen.

I. Ueber den β-Amidopropionaldehyd (gemeinschaftlich mit M. Wohlberg).

β-Amido-propionaldehyd-diäthylacetal
$CH_2(NH_2).CH_2.CH(OC_2H_5)_2$.

1 Theil β-Chlorpropionacetal[2]) wird mit dem zehnfachen Volumen in der Kälte gesättigtem alkoholischem Ammoniak ca. acht Stunden im eisernen Autoclaven erhitzt bei einer Oelbadtemperatur von 115—118°; andauerndes Erhitzen oberhalb 120° führt in der Hauptsache zu dunkelgefärbten Zersetzungsproducten. Der Alkohol wird aus dem Wasserbade verdampft, der schwach braun gefärbte Rückstand in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Pottasche gesättigt und nach dem Abheben die ausgeschiedene Base mehrfach mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit der Hauptmenge der Base vereinigt, bei Zimmertemperatur ca. 12 Stunden über frisch geglühter Pottasche getrocknet und nach dem Abdampfen des Aethers der Rückstand mittels eines Dreikugelrohrs in vacuo fractionirt; die Hauptmenge geht bei 18 mm Druck um 80° über. Der Vorlauf liefert bei wiederholtem Fractioniren noch eine kleine Menge reiner Base; der Nachlauf enthält nicht unbeträchtliche Mengen der secundären Base

$NH[CH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2]_2$,

über die später berichtet werden soll.

Das β-Amido-propionacetal ist eine farblose, klare, schwer bewegliche, basisch riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0.9359 bei 17°; Sdp. 80° (corr.) bei 18 mm Druck; die Base ist leicht mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Essigester, Petroläther, Benzol und Aceton.

0.1606 g Sbst.: 18.65 ccm N (16°, 742 mm). — 0.1834 g Sbst.: 0.3824 g CO_2, 0.1944 g H_2O.

$C_7H_{17}O_2N$. Ber. C 57.14, H 11.56, N 9.52.
Gef. » 56.87, » 11.78, » 9.66.

[1]) Vergl. Nef, Ann. d. Chem. 280, 291.
[2]) Diese Berichte 33, 2761 [1900].

β-Amidopropionaldehyd.

10 g Oxalsäure wurden in 110 ccm Wasser gelöst und zu dieser Lösung allmählich 10g der Amidoacetalbase zugefügt. Hierbei erwärmt sich die Flüssigkeit ein wenig. Sie wird 36 Stunden bei Zimmertemperatur belassen und dann im Vacuum aus einem Wasserbade bei 30—35° eingedampft, wobei sich zuletzt meist schon Krystalle abscheiden. Bleibt die sofortige Krystallisation aus, so tritt dieselbe doch auch ohne Anrühren ein, wenn der erhaltene Syrup, mit wenig Wasser versetzt, einen Tag im Eisschrank und 1—2 Tage bei Zimmertemperatur stehen bleibt. Die Krystalle werden durch Absaugen und Waschen mit absolutem Alkohol und Aether von der Mutterlauge befreit. Um dieselben umzukrystallisiren, löst man sie in wenig Wasser; diese Lösung, mit einem Gemisch von 3 Theilen Alkohol und 1 Theil Aether bis zur milchigen Trübung versetzt, scheidet nach etwa halbstündigem Stehen in der Kältemischung und zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur wiederum schöne weisse Krystalle des reinen Salzes ab; die wässrige Lösung darf nicht ganz concentrirt sein und nicht zu rasch und zu lange unterkühlt werden, weil sonst die Abscheidung des Salzes als amorphe Gallerte erfolgt. Ebenso wie die wässrige Lösung beim Umkrystallisiren, wird die Mutterlauge von der ersten Krystallisation behandelt. Es werden aus derselben noch beträchtliche Mengen an Krystallen erhalten.

Nach dem Waschen mit absolutem Alkohol und Aether und 24-stündigem Trocknen im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure zeigen die Krystalle die Zusammensetzung eines einfachsauren oxalsauren Salzes des Amidoaldehyds mit einem Mol. Krystallwasser $(NH_2.CH_2.CH_2.CHO)H_2C_2O_4 + H_2O$.

0.1676 g Sbst: 11.5 ccm N (17°, 748 mm). — 0.1801 g Sbst.: 0.2204 g CO_2, 0.0936 g H_2O.

$C_5H_{11}O_6N$. Ber. C 33.19, H 6.07, N 7.73.
Gef. » 33.37. » 5.77, » 7.85.

Durch Trocknen über Phosphorsäureanhydrid im Vacuum bei 40° bis zur Gewichtsconstanz wird das krystallwasserfreie, saure oxalsaure Salz des β-Amidopropionaldehyds erhalten.

0.1490 g Sbst.: 11.4 ccm N (18°, 754 mm). — 0.1702 g Sbst.: 0.2274 g CO_2, 0.0898 g H_2O; Oxalsäurebestimmung: 0.1360 g Sbst.: 0.0169 g CaO.

$C_5H_9O_5N$. Ber. C 36.81, H 5.52, N 8.59, $C_2H_2O_4$ 54.94.
Gef. » 36.44, » 5.86, » 8.77, » 54.80.

Der saure oxalsaure Amidoaldehyd ist in Wasser löslich, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich, Schmp. 98°; die Lösung reducirt, wie zu erwarten war, nicht die Fehling'sche Flüssigkeit, wohl aber ammoniakalisch-alkalische Silberlösung. Bei der ungemeinen Zersetzlichkeit der Amidoaldehydsalze in der Wärme ist es, um einen kräftigen Silberspiegel zu erhalten, nothwendig, im Anfang

einige Minuten sehr gelinde zu erwärmen; nur so wird die reducirende Wirkung des Aldehyds ausgenutzt, während sonst Condensation vor der Einwirkung auf das Silberoxyd erfolgt.

Bei Beachtung der angegebenen Vorsichtsmaassregel wird die charakteristische Aldehydreaction sehr scharf sowohl von dem krystallwasserhaltigen wie von dem bei 40° getrockneten Oxalat gegeben; sie bleibt aus, sobald das trockne Salz oder die wässrige Lösung einige Zeit höher erwärmt wurden.

Wird die Lösung alkalisch gemacht, so scheidet sich allmählich ein flockiger amorpher Niederschlag ab; versucht man die schwach alkalische Lösung unter gewöhnlichem Druck oder im Vacuum zu destilliren, so ist im Destillat Ammoniak als Platinsalmiak nachzuweisen, ein Beweis, dass weitgreifende Zersetzung eingetreten ist. Auch ein Versuch, aus dem wasserfreien Oxalat die Base durch überschüssiges Chinolin in Freiheit zu setzen, hat nicht zum Ziele geführt.

Spaltung des Acetals durch concentrirte Salzsäure.

5g der Base wurden unter genauer Einhaltung der von E. Fischer (l. c.) für das α-Amidoacetal gegebenen Vorschrift in Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 eingetragen und die Flüssigkeit nach fünfstündigem Stehen bei Zimmertemperatur aus einem nicht über 40° erwärmten Wasserbade in vacuo eingedampft. Der zurückbleibende, schwach bräunlich gefärbte Syrup des salzsauren Salzes reducirt Silberlösung. Durch Zusatz von 10-procentiger wässriger Platinchloridlösung und überschüssigem absolutem Alkohol scheidet sich das

Platinchloriddoppelsalz des β-Aminopropionaldehyds,
$(NH_2.CH_2.CH_2.CHO)_2H_2PtCl_6$,

in Krystallen ab.

Das Platinsalz wurde zur Reinigung zweimal aus wenig Wasser mit absolutem Alkohol gefällt; beim zweiten Male nach zweistündigem Stehen abgesaugt, mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz ist in Wasser leicht, in den üblichen organischen Solventien unlöslich und enthält weder Krystallwasser noch Krystallalkohol; beim höheren Erhitzen zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen.

0.1258 g Sbst.: 0.0436 g Pt. — 0.1834 g Sbst.: 8.2 ccm N (18°, 762 mm). — 0.1959 g Sbst.: 0.0944 g CO_2, 0.0528 g H_2O.

$C_6H_{16}O_2N_2PtCl_6$. Ber. C 12.95, H 2.88, N 5.04, Pt 35.07.
Gef. » 13.14, » 2.98, » 5.21, » 34.80.

Dasselbe Platinsalz wird erhalten, wenn man die concentrirte Lösung des Oxalats mit etwas Salzsäure, Platinchloridlösung und absolutem Alkohol versetzt.

0.2988 g Sbst.: 0.1038 g Pt.

$C_6H_{16}O_2N_2PtCl_6$. Ber. Pt 35.07. Gef. Pt 34.74.

Phenylthioharnstoff-propionaldehyd-diäthylacetal,
$C_6H_5.NH.CS.NH.CH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$.

Phenylsenföl wird mit dem 10-fachen Volumen absoluten Aethers gemischt und zu diesem Gemisch die berechnete Menge Amidoacetal langsam zugetropft, da die Reaction unter starker Wärmeentwickelung verläuft. Nach kurzer Zeit scheiden sich farblose Krystalle aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether rein sind und, im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet, direct zur Analyse verwendet werden können. Schmp. 85° (corr.); die Verbindung ist leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform, absolutem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser und unlöslich in Petroläther. Bei längerem Stehen an der Luft färbt sie sich schwach gelb.

0.1532 g Sbst.: 0.3330 g CO_2, 0.1084 g H_2O. — 0.1494 g Sbst.: 13.1 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{14}H_{22}O_2N_2S$. Ber. C 59.57, H 7.80, N 9.93.
Gef. » 59.29, » 7.86, » 10.04.

Phenyl-dihydro-pyrimidyl-mercaptan,
$C_6H_5.N.C(SH):N.CH_2.CH:CH$.

5 g Phenylthioharnstoffacetal werden fein zerrieben und in kleinen Mengen unter guter Kühlung in 30 ccm rauchende Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) eingetragen. Wenn die Substanz vollständig gelöst ist, lässt man die klare Flüssigkeit bei Zimmertemperatur 5 Stdn. stehen und dampft im Vacuum bis fast zur Trockne ein; die zurückbleibende zähe Masse, in wenig heissem Wasser gelöst, erstarrt beim Stehen und schneller beim Anreiben zu farblosen Krystallen.

Nach 2—3-maligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser ist das Product rein und schmilzt bei 151°. Zur Analyse wurde es im Vacuumexsiccator und hierauf 1 Std. bei 100° getrocknet.

Die Substanz ist löslich in alkalischen Flüssigkeiten und durch Säuren wieder fällbar, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, Aceton, Alkohol und Essigester, schwer löslich in Aether und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Benzol. Sie reducirt nicht die ammoniakalische Silberlösung, ist also ein Condensationsproduct, und zwar, wie die Analyse zeigt, unter Austritt von 1 Mol. Wasser aus dem Thioharnstoffaldehyd entstanden. Die Substanz bildet zwar eine Verbindung mit Platinchlorid, zeigt aber sonst einen ausgesprochenen Säurecharakter, sodass das Hydroxyl der Vinylform des Aldehyds nicht mit dem Wasserstoff der SH-Gruppe ausgetreten ist, sondern mit dem Wasserstoff der :NH-Gruppe und demnach ein Mercaptan vorliegt.

0.1734 g Sbst.: 0.3990 g CO_2, 0.0882 g H_2O. — 0.1504 g Sbst.: 18.7 ccm N (15°, 748 mm).

$C_{10}H_{10}N_2S$. Ber. C 631.8, H 5.36, N 14.72.
Gef. » 62.81, » 5.65, » 14.49.

Die Substanz hinterlässt schwer verbrennbare Kohle und muss deshalb, mit Kupferoxyd und Bleichromat gemischt, verbrannt werden.

Platinsalz des Phenyl-dihydro-pyrimidyl-mercaptans.

Aus der wässrigen Lösung durch Platinchlorid gefällt und aus heissem Wasser umkrystallisirt, zeigte das Salz bei einer Platinbestimmung die Zusammensetzung

$$(C_6H_5.N.C(SH):N.CH_2CH:CH)_2H_2PtCl_6.$$

0.1692 g Sbst.: 0.0416 g Pt.

$C_{20}H_{22}N_4S_2PtCl_6$. Ber. Pt 24.68. Gef. Pt 24.59.

Harnstoff-propionaldehyd-diäthylacetal,

$$NH_2.CO.NH.CH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2.$$

10 g Amidoacetal werden im 5-fachen Volumen Wasser gelöst, mit verdünnter Salzsäure neutralisirt, mit einem Tropfen Alkali schwach alkalisch gemacht, mit einer Lösung von 6 g Kaliumcyanat in 25 ccm Wasser versetzt und in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird durch Aufnehmen in absolutem Alkohol von dem gebildeten Chlornatrium getrennt und auf dem Wasserbade zum Syrup verdampft. Nach kurzer Zeit, insbesonders beim Anreiben, beginnt derselbe zu krystallisiren und ist nach Verlauf von 12 Stdn. zu einem Krystallkuchen erstarrt. Zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, sind die Krystalle weiss, geruchlos und schmelzen bei 61°.

Sie sind etwas zerfliesslich, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Essigester, löslich in Aether und Petroläther und unlöslich in Benzol und Aceton.

0.15554 g Sbst.: 0.2864 g CO_2, 0.133 g H_2O. — 0.1295 g Sbst.: 16.9 ccm N (17°, 750 mm).

$C_9H_{18}N_2O_3$. Ber. C 50.53, H 9.46, N 15.05.
Gef. » 50.27, » 9.59, » 14.98.

Das Harnstoffacetal wurde in soviel wässriger Oxalsäure (1 : 10) gelöst, dass auf 1 Mol. des Acetals 1 Mol. der Säure kam. Nach 36 Stdn. wurde die Lösung in vacuo eingedampft. Es hinterblieben an der Luft leicht zerfliessliche Krystalle, welche ammoniakalische Silberlösung nicht reducirten.

Ueber diese Substanz wird später berichtet werden.

Benzoyl-β-amido-propionaldehyd-diäthylacetal,

$$C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH_2.CH(C_2H_5O)_2.$$

Zu 10 g Amidoacetal in einer Lösung von 3 g festem Aetznatron in 90 ccm Wasser werden unter guter Kühlung allmählich 10 g Benzoylchlorid hinzugefügt und eine ½ Stunde geschüttelt, wobei sich ein Oel ausscheidet. Das Oel wird vom Wasser getrennt, die wässrige Schicht mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung zu der

Hauptmenge hinzugefügt; der Aether wird verjagt, der Rückstand im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure 2 Tage getrocknet und direct analysirt, da die Substanz auch in vacuo nicht unzersetzt flüchtig ist. Das so erhaltene Product ist ein schwach gelber Syrup, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und leicht löslich in Aether.

0.1723 g Sbst.: 0.4240 g CO_2, 0.1278 g H_2O. — 0.1820 g Sbst.: 8.95 ccm N (16°, 751 mm).

$C_{14}H_{21}O_3N$. Ber. C 66.93, H 8.37, N 5.58.
Gef. » 67.19, » 8.24, » 5.65.

Beim Erwärmen mit der zehnfachen Menge Normalschwefelsäure wurde nur Benzoësäure erhalten. Besser verlief die Spaltung mit wenig Oxalsäure.

Phenylmetoxazin, $C_6H_5.C:N.CH_2.CH:CH.O$.

5 g Oxalsäure werden in 55 ccm Wasser gelöst und mit 10 g Benzoylacetal etwa 10 Minuten geschüttelt, bis dasselbe in Lösung geht.

Man lässt 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, filtrirt, dampft im Vacuum ein und erhält so ein Gemisch von Krystallen und einer zähen Masse, die, in wenig absolutem Alkohol in der Wärme gelöst, langsam krystallisirt. Schmp. 171° nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol. Die Substanz reducirt ammoniakalische Silberlösung nicht, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, Essigester und Benzol, leicht löslich in Aceton, Alkohol, Aether und Chloroform.

0.1676 g Sbst.: 12.9 ccm N (18°, 767 mm). — 0.1382 g Sbst.: 0.3846 g CO_2, 0.0758 g H_2O.

$C_{10}H_9ON$. Ber. C 75.47, H 5.81, N 8.80.
Gef. » 75.35, » 6.05, » 8.96.

Die angenommene Art der Condensation, bei der sowohl die Aldehyd- als auch die Benzoyl-Gruppe in der Enolform reagiren, ist die einzige, die nach den vorliegenden Erfahrungen wahrscheinlich, bezw. begünstigt erscheint.

Acetylamido-propionaldehyd-diäthylacetal, $CH_3.CO.NH.CH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$.

Zu 10 g Amidoacetal, in 20 ccm Wasser gelöst, werden festes entwässertes Natriumcarbonat und dann tropfenweise 15 g Essigsäureanhydrid zugegeben. Die Reaction tritt unter Wärmeentwickelung ein, und es entweicht Kohlensäure. Das Gemisch wird unter erneuter Zugabe von Natriumcarbonat so lange geschüttelt, bis die saure Reaction verschwunden ist. Es scheidet sich ein Oel aus, das mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Verdampfen des Aethers 6 Stunden lang in vacuo über Phosphorsäureanhydrid bei 60° getrocknet wird; auf diese Weise bekommt man die Substanz als ganz reines, schwach gelb gefärbtes Oel, während beim Destilliren in vacuo Zersetzung eintritt.

Das Oel ist geruchlos, vom spec. Gew. 0.9937 bei 17°, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Benzol und Essigester, unlöslich in Petroläther.

Zur Analyse muss das Oel im Platinschiffchen abgewogen und mit Kupferoxyd gemengt werden.

0.1700 g Sbst.: 11.0 ccm N (17°, 768 mm). — 0.1210 g Sbst.: 0.2520 g CO_2, 0.1108 g H_2O.

$C_9H_{19}O_2N$. Ber. C 57.14, H 10.05. N 7.41.
Gef. » 56.81, » 10.16, » 7.59.

Benzal-β-amido-propionaldehyd-diäthylacetal,
$C_6H_5.CH{:}N.CH_2.CH_2.CH(C_2H_5O)_2$.

10 g Amidopropionacetal werden mit 7.5 g Benzaldehyd versetzt. Das Gemisch erwärmt sich und trübt sich unter Abscheidung von Wasser. Wenn es nicht mehr nach Benzaldehyd riecht, wird es mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, das abgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und in vacuo fractionirt. Das so erhaltene Product ist eine ölige, farblose Flüssigkeit, von schwach aromatischem Geruch. Spec. Gew. 0.9878 bei 17°. Es siedet bei 157° und 11 mm Druck, ist schwer mischbar mit Wasser, mischbar mit Chloroform, Benzol, Alkohol, Aether, Petroläther, Essigester und Aceton.

0.2032 g Sbst.: 11.1 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{14}H_{21}O_2N$. Ber. N 5.96. Gef. N 6.32.

Benzyl-β-amido-propionaldehyd-diäthylacetal,
$C_6H_5.CH_2.NH.CH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$.

10 g Benzalamido-propionacetal werden nach der von E. Fischer für die Reduction des Benzalamidoacetals gegebenen Vorschrift in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst, unter Rückflusskühlung die berechnete Menge Natrium eingetragen und, wenn das Metall vollständig gelöst ist, mit einem Liter Wasser versetzt. Die trübe Flüssigkeit wird wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdampft, der Rückstand mit Kaliumcarbonat entwässert und in vacuo fractionirt. Das Benzylamidoacetal geht bei 156° und 14 mm Druck über. Man erhält so eine schwach-gelbe, geruchlose Flüssigkeit von spec. Gew. 0.9799 bei 17°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton

0.1660 g Sbst.: 0.4290 g CO_2, 0.1515 g H_2O.

$C_{14}H_{23}O_2N$. Ber. C 70.88, H 9.70.
Gef. » 70.49, » 10.07.

Salzsaures Phenyldihydropyrrol,
$C_6H_5.CH.NH.CH_2.CH{:}CH, HCl$.

5 g Benzylamidopropionacetal werden tropfenweise und unter guter Kühlung zu 30 g rauchender Salzsäure hinzugefügt. Nach 5-stündigem

Stehen bei Zimmertemperatur wird die Salzsäure auf einem Wasserbade von 40—50° im Vacuum bis zur Trockne abgedampft. Es bleibt eine schwach braun gefärbte Masse zurück, welche in möglichst wenig Wasser in der Wärme bei 50° gelöst und, mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohol versetzt, nach 12-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt.

Eine weitere Menge der Substanz krystallisirt beim Eindampfen (in vacuo) der mit dem dreifachen Volumen Alkohol versetzten Mutterlauge. Aus ca. 90-procentigem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt die Verbindung, die ein salzsaures Salz darstellt, bei 240° (corr.). Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reducirt; es ist, wie zu erwarten war, Condensation eingetreten zwischen der Aldehyd- und der Benzyl-Gruppe. Für die Analyse wurde die Substanz bei 50° in vacuo über Phosphorsäureanhydrid getrocknet; bei höherer Temperatur tritt Färbung ein.

0.1687 g Sbst.: 10.8 ccm N (19°, 764 mm). — 0.1781 g Subst.: 0.1362 g AgCl.

$C_{10}H_{12}NCl$. Ber. N 7.67, Cl 19.55.
Gef. » 7.41, » 19.24

II. Ueber das γ-Amido-butyracetal
(gemeinschaftlich mit K. Schäfer).

Die Ueberführung von Halogenverbindungen in Nitrile verläuft im Allgemeinen gut, wenn das Halogen leicht beweglich ist. Trifft dies nicht zu und ist man genöthigt, zur Herbeiführung der Umsetzung andauernd auf höhere Temperaturen zu erhitzen, so macht die Wahl des Lösungsmittels Schwierigkeiten, da wässrige Flüssigkeiten bei langem Erhitzen das Cyankalium sehr stark zersetzen und dadurch zu Nebenreactionen Anlass geben. Von wasserfreien organischen Solventien löst das concentrirte Glycerin Cyankalium sehr reichlich, aber die entstehende dicke Lösung ist mit den meisten Halogenverbindungen nicht mischbar. Ersetzt man das Glycerin durch ein Gemenge von Glycerin und Alkohol, so gehen beide Componenten in Lösung.

β-Cyan-propionaldehyd-diäthylacetal, $CN.CH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$.

4 Theile Cyankalium werden in 16 Theilen Glycerin unter Erwärmen gelöst, mit 48 Theilen absolutem Alkohol gemengt, 10 Theile β-Chlorpropionacetal zugegeben und im kupfernen Autoclaven im Oelbade erhitzt. Die Umsetzung erfordert bei der günstigsten Temperatur von 115—120° zweitägige Digestion. Nach Beendigung der Reaction wird der Alkohol abdestillirt, der dickflüssige Rückstand wiederholt und unter intensivem Schütteln mit Aether extrahirt, das aus der ätherischen Lösung gewonnene Oel mit frisch geglühter Pottasche ge-

trocknet und mittels Dreikugelrohr mit Platinnetzen in vacuo fractionirt; Ausbeute 45 pCt. der Theorie. Das Cyanpropionacetal siedet unter 45 mm Druck bei 106°, ist mit Wasser kaum, mit Alkohol und Aether leicht mischbar.

0.1910 g Subst.: 15.3 ccm N (22°, 750.8 mm). — 0.2564 g Sbst.: 0.5725 g CO_2, 0.2218 g H_2O.

$C_8H_{15}O_2N$. Ber. C 61.14, H 9.55, N 8.92.
Gef. » 60.90, » 9.61, » 9.07.

γ-Amido-butyraldehyd-diäthylacetal, $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$.

8 g Cyanpropionacetal wurden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und unter Erhitzen am Rückflusskühler innerhalb zwei Stunden 6 g Natrium eingetragen. Dann wurde mit Wasser versetzt, der Alkohol abdestillirt, aus der rückständigen Lösung die Base mittels Pottasche abgeschieden, mit Aether aufgenommen und in vacuo fractionirt; Ausbeute 50 pCt. der Theorie. Das Amidoacetal ist ein farbloses, stark basisches, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbares Oel, das unzersetzt bei 196° und unter 21 mm Druck bei 96° siedet.

0.1130 g Sbst.: 0.2962 g CO_2, 0.1221 g H_2O.

$C_8H_{19}O_2N$. Ber. C 59.62, H 11.79.
Gef. » 59.42, » 12.01.

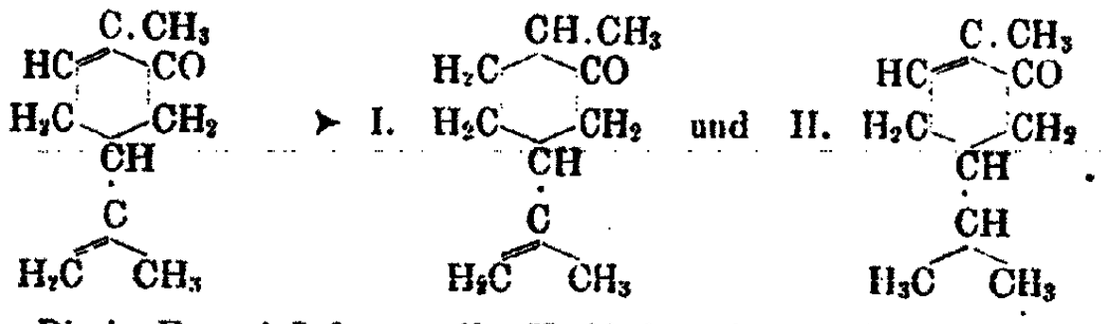
Die Untersuchung der höheren Amidoacetalbasen wird fortgesetzt; insbesondere sollen dieselben zur Synthese von auf anderen Wegen nicht leicht zugänglichen Pyrrol- und Pyridin-Derivaten dienen.

238. C. Harries: Ueber Δ^6-Menthen-2 on und Carvotanaceton.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. Juni 1901; vorgetragen in der Sitzung am 9. Juli 1900 von Hrn. C. Harries.)

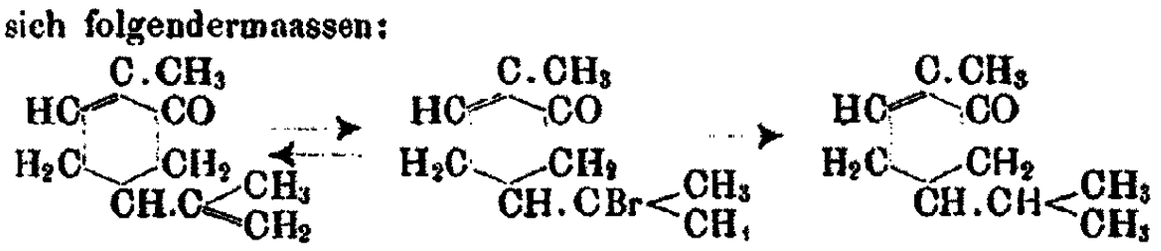
Vom Carvon leiten sich zwei Dihydrocarvone ab:



Die in Formel I dargestellte Verbindung ist das längst bekannte Dihydrocarvon, welches leicht aus Carvon durch Reduction mit Zink-

staub und Natronlauge entsteht[1]). Formel II ist nach Semmler[2]) identisch mit Carvotanaceton, dem Umwandlungsproduct des Thujons unter dem Einfluss der Hitze und des Drucks. Eine directe Ueberführung des Carvons in dieses dihydrirte Keton hat sich bisher nicht realisiren lassen. Sie gelingt aber leicht auf folgendem Wege.

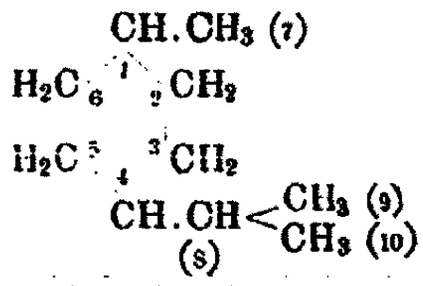
Durch gelinde Reduction des Hydrobromcarvons[3]) gewinnt man ein bromfreies Gemenge von durch Bromwasserstoffabspaltung daraus regenerirtem Carvon und einem dihydrirten Carvon, etwa im Verhältniss 1 : 3. Der Uebergang des Carvons durch Hydrobromcarvon in das dihydrirte Keton und die Rückbildung des Carvons erklären sich folgendermaassen:



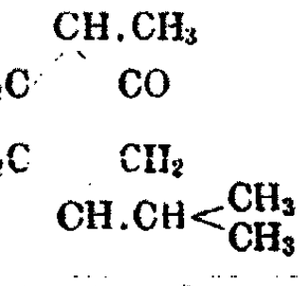
Hydrobromcarvon.

Die neue Verbindung ist ein α,β-ungesättigtes Keton, welches dem Carvon ausserordentlich ähnlich ist, sich aber sehr wesentlich vom sogenannten Dihydrocarvon (I) unterscheidet.

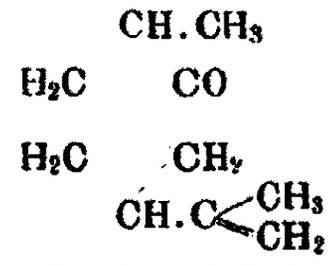
Ich bezeichne dasselbe unter Benutzung der sehr zweckmässigen Wagner'schen Terpen-Nomenclatur[4]) als Δ^6-Menthen-2-on. Wagner nennt das Hexahydrocymol »Menthan«; daraus leiten sich die Namen der derivirenden Verbindungen unter Zugrundelegung der von Baeyer eingeführten Bezifferung[5]) wie folgt ab:



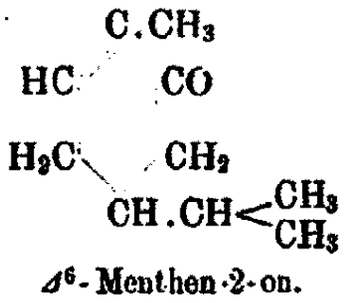
Menthan (Hexahydrocymol).



Menthan-2-on (Carvomenthon).



$\Delta^{(5)}$-Menthen-2-on (Dihydrocarvon).



Δ^6-Menthen-2-on.

[1]) Wallach u. Schrader, Ann. d. Chem. 279, 377 [1894].

[2]) Semmler, diese Berichte 27, 895 [1894] und 33 2454 [1900].

[3]) Goldschmidt u. Kisser, diese Berichte 20, 2071 [1887]. Baeyer, diese Berichte 27, 811 [1894].

[4]) Georg Wagner, diese Berichte 27, 1636 Anm. [1894].

[5]) Baeyer, diese Berichte 27, 436 [1894].

Trennung ungesättigter Ketone von einander.

Wie gesagt, besitzen das Δ^6-Menthen-2-on und das Carvon sehr ähnliche Eigenschaften; in Folge dessen ist es fast unmöglich, diese beiden Producte, sei es durch fractionirte Destillation, sei es durch Krystallisation der Derivate, wie Oxime, Semicarbazone, von einander zu trennen.

Bereits früher bin ich dem Problem der Trennung ungesättigter Ketone bei der Untersuchung über Pulegon und Isopulegon[1]) begegnet; damals war die Aufgabe verhältnissmässig leicht zu lösen, da es sich um ein Gemisch eines α,β- mit einem β,γ-ungesättigten Keton handelte. Die Trennung wurde bewerkstelligt, indem das Gemisch beider mit Aluminiumamalgam in Aether reducirt wurde. Bei dieser Reduction bleibt das β,γ-ungesättigte Keton (Isopulegon) unverändert, während das Keton mit α,β-Doppelbindung (in diesem Falle das Pulegon) zu einem hochsiedenden, mit Wasserdampf kaum flüchtigen, dimolecularen Product umgewandelt wird. Diese auf ein verschiedenes Verhalten der doppelten Bindungen der ungesättigten Ketone bei der Reduction gegründete Methode, war im vorliegenden Falle nicht anzuwenden, weil beide Ketone, sowohl Carvon wie Δ^6-Menthen-2-on, eine Doppelbindung in α,β-Stellung zur Carbonylgruppe besitzen. Es gelang nun, eine Trennungsweise auszuarbeiten, welche in dem verschiedenen Verhalten der beiden Ketone gegen Bromwasserstoff begründet ist. Carvon verbindet sich mit Bromwasserstoff leicht zu mit Wasserdampf nicht flüchtigem Hydrobromcarvon, während die neue Verbindung Bromwasserstoff erst nach längerer Zeit addirt.

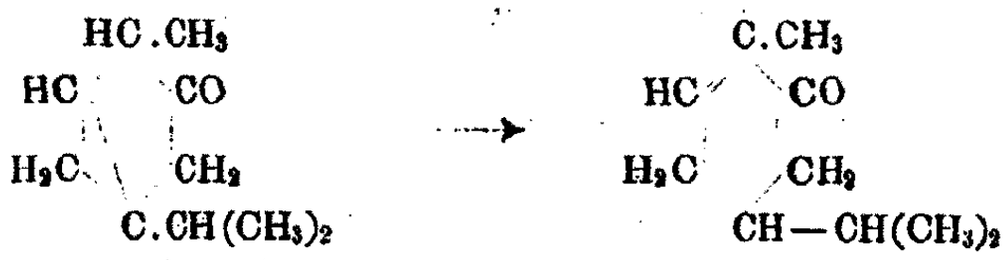
Zu dem Zweck wird das Ketongemisch kurze Zeit mit Eisessig-Bromwasserstoff und darauf mit Wasserdampf behandelt. Controllversuche über das Verhalten von Hydrobromcarvon für sich gegen Wasserdampf zeigten, dass dasselbe bei längerem Einleiten vollständig zersetzt wird, es entsteht etwa zu zwei Dritteln Carvacrol, und zu einem Drittel wird Carvon zurückgebildet.

Um daher aus Gemengen von Carvon mit dem anderen Keton das Erstere möglichst zu entfernen, wiederholte ich die geschilderte Operation und behandelte das mit Wasserdampf übergetriebene Destillat noch einmal mit Bromwasserstoff-Eisessig. Doch bemerke ich, dass schon beim ersten Male nach dem Ausschütteln des Carvacrols mit verdünnter Natronlauge ein ziemlich reines Product erhalten wird. Um das Δ^6-Menthen-2-on vollständig einheitlich zu gewinnen, reinigt man es über das Semicarbazon.

[1]) Harries, Roeder, diese Berichte 32, 3360 (1899).

Beziehungen des Δ^6-Menthen-2-ons zum Carvotanaceton.

Semmler[1]) hat durch Erhitzen des Thujons (Tanacetons) auf 280° im Rohr ein Product erhalten, welches er Carvotanaceton nannte. Den Uebergang von Thujon in Carvotanaceton erklärt er in folgender Weise:



Nach früheren Versuchen von Wallach[2]) und jetzt von mir angestellten ist es wahrscheinlich, dass das Carvotanaceton optisch inactiv ist. Das Δ^6-Menthen-2-on ist aber activ. Demnach durfte man erwarten, dass die Ketone selbst den gleichen Siedepunkt und ähnliches specifisches Gewicht, die Derivate aber verschiedene Schmelzpunkte und Löslichkeiten besitzen würden. In der That finden sich hier solche Differenzen, wie sie zwischen activen und racemischen Verbindungen gewöhnlich in der Terpenreihe beobachtet werden.

Des Weiteren bin ich in Uebereinstimmung mit Hrn. F. W. Semmler zu folgendem Resultat gekommen. In dem Carvotanaceton liegt ein Product vor, das ein racemisches Δ^6-Menthen-2-on enthält, welches aber durch andere Ketone verunreinigt ist. Letztere können auch nach der Semicarbazidmethode nicht herausgeschafft werden. Hierauf hat übrigens Wallach schon in der oben citirten Abhandlung ebenfalls hingewiesen.

Das Semicarbazon des Carvotanacetons ist zuerst von Baeyer[3]) dargestellt und später von Wallach zur Reinigung des Ketons an Stelle des von Semmler empfohlenen Oxims benutzt worden. Ich fand nirgends eine Analyse dieses bei 177° schmelzenden Körpers angegeben.

Aus mehreren Gründen vermuthete ich, dass dieses Semicarbazon trotz seines constanten Schmelzpunktes kein einheitliches Product darstelle. Ich analysirte infolgedessen ein sehr sorgfältig gereinigtes Präparat und fand Zahlen, die in der That nicht genau auf

$$C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$$

stimmten, sondern in der Mitte zwischen den Werthen dieser Verbindung und denen von $C_9H_{14}:N.NH.CO.NH_2$ lagen. Dagegen lieferte das Semicarbazon des nach meiner Methode dargestellten und gereinigten Menthenons tadellos mit der Theorie übereinstimmende Werthe. Man kann also nicht einwenden, dass das Δ^6-Menthenon ein anormales

[1]) Diese Berichte 27, 895 [1894] und 33, 2454 [1900].
[2]) Diese Berichte 28, 1955 [1895]. [3]) Diese Berichte 27, 1923 [1894].

Semicarbazon bilde. Dass aus dem Thujon beim Erhitzen Kohlenwasserstoff austritt, ist nach meinen Beobachtungen ziemlich sicher; denn beim Oeffnen der Röhren entweicht mit starkem Druck ein Gas, welches man über Wasser auffangen kann und das mit schwach leuchtender Flamme wie Methan brennt.

Wie verschieden die Zusammensetzung des Carvotanacetons sein kann, geht weiter aus seinem Verhalten gegen Schwefelwasserstoff hervor. Semmler giebt für die Schwefelwasserstoffverbindung den Schmp. 95° an, während ich den Schmelzpunkt der nicht umkrystallisirten Schwefelwasserstoffverbindung aus über das Semicarbazon gereinigtem Carvotanaceton zu 170—175° fand; derselbe liess sich durch mehrfaches Umkrystallisiren sogar bis 205° hinauftreiben. Die Schwefelwasserstoffverbindung des rechts-Δ^6-Menthen-2-ons schmilzt bei 222—225°.

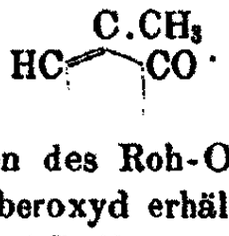
Ich stelle die Eigenschaften der verschiedenen Ketone in folgender Tabelle einander gegenüber.

	Siedepunkte	spec. Gew.	optisches Verhalten	Schmp		
				Oxim	Semicarb.	SH_2-Verb.
Δ^6-Menthen-2-on	96/97°, 9 mm; 227/8°, gew. Dr.	Δ_{10} 0.9411 Δ_{19} 0.9351	+ 49.5°	75/77°	173/174°	222/225°
Carvotanaceton	99°, 12 mm; 228°, gew. Dr.	Δ_{20} 0.9382 (Semmler) Δ_{21} 0.932 (Wallach)	inact.	92/93°	177°	205° (95°, Semmler)
i-Carvon			inact.	93°	154/6°	
d- und *l*-Carvon	97.98°, 9 mm; 228°, gew. Dr.	Δ_0 0.9598 Δ_{19} 0.9616	± 62°	72°	162/3°	224/225° (187°, Heusler[1])

Das Δ^6-Menthen-2-on wie das Carvotanaceton besitzen die doppelte Bindung in $\alpha\beta$-Stellung zur Carbonylgruppe, sie sollten daher mit 2 Molekülen Hydroxylamin wie das Carvon Oxaminooxime bilden können. Das Δ^6-Menthen-2-on liefert in der That unter den früher von mir beim Carvon ermittelten Versuchsbedingungen leicht eine solche Verbindung, welche, über das Oxalat gereinigt, ein schnell krystallinisch erstarrender Syrup ist, der Fehling'sche Lösung in der Kälte reducirt. Carvotanaceton (aus dem Semicarbazon) liefert ein sehr

[1]) Im Handbuch der Terpene von Hausler, Braunschweig 1896, ist der Schmelzpunkt des Schwefelwasserstoffcarvons zu 187° und die Formel $C_{10}H_{14}{<}^{OH}_{SH}$ angegeben, welche Daten aus der Abhandlung von Beyer, Arch. d. Pharm. 21, 283 übernommen sind. Die Formel ist schon nach Varrentrapp's Untersuchungen $2(C_{10}H_{14}O)H_2S$, die wir bestätigen können. Der Schmelzpunkt der Schwefelwasserstoffverbindung des activen Carvons liegt nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 224—225°.

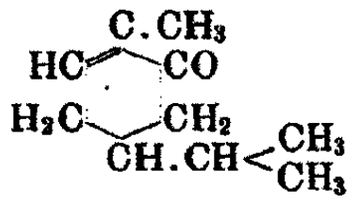
ähnliches Product von höherem Schmelzpunkt. Mit Sicherheit ist aus der Bildung dieses Oxaminooxims zu schliessen, dass in dem Carvotanaceton nur Producte enthalten sind, welche, wie Semmler vermuthete, die doppelte Bindung in folgender Anordnung zur Carbonylgruppe besitzen:



Denn bei der Oxydation des Roh-Oxaminooxims aus Carvotanaceton mit gelbem Quecksilberoxyd erhält man keine Blaufärbung[1]).

Das Kohlenstoffatom in β-Stellung enthält also auch bei den Beimengungen keine Alkylgruppe. Bei der Reduction geben Δ^6-Menthen-2-on und Carvotanaceton Carvomenthon, Ersteres in der activen, Letzteres in der inactiven Form[2]), bei der Oxydation liefern beide Brenztraubensäure[3]). Durch Erhitzen wird das Δ^6-Menthenon nicht racemisirt.

Δ^6-Menthen-2-on ist daher die optisch active Modification, das Keton $C_{10}H_{16}O$ im Carvotanaceton das racemische Product derselben Formel:



Experimenteller Theil.

[Bearbeitet von Carl Stirm.]

Reduction des Hydrobromcarvons.

350 g nach A. v. Baeyer's Vorschrift[4]) aus käuflichem Carvon von Schimmel bereiteten Hydrobromcarvons werden in 1200 ccm Methylalkohol gelöst, 900 g Zinkstaub in kleinen Portionen unter sehr guter Kühlung zugefügt und das Ganze 18 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Für das Ergebniss der Reduction ist es gleichgültig, ob man dieselbe in wasserfreier oder wasserhaltiger Lösung ausführt. Das Reductionsproduct wird in 2-procentige Salzsäure gegossen, das abgeschiedene Oel in Aether aufgenommen und nach dem Abdestilliren des Letzteren mit Wasserdampf übergetrieben. Die Ausbeute an rohem Keton beträgt ca. 140 g; in demselben ist etwa zu einem Viertel Carvon enthalten.

Zur Entfernung desselben wird das Ketongemenge mit Eisessig-Bromwasserstoff behandelt, das Reactionsproduct nach halbstündigem

[1]) Vergl. diese Berichte 32, 1315 [1899].
[2]) Wallach, diese Berichte 28, 1955 [1895].
[3]) loc. cit. Semmler. [4]) loc. cit.

Stehen auf Eis gegossen, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumbicarbonat geschüttelt, der Rückstand vom abdestillirten Aether mit Wasser übergetrieben. Zur vollständigen Entfernung des beigemengten Carvons kann diese Operation noch einmal wiederholt werden. Es hinterbleiben ca. 100 g Δ^6-Menthen-2-on. Für unsere Untersuchung reinigten wir das Keton auch über das Semicarbazon hindurch, indem wir dasselbe umkrystallisirten, bis es den Schmp. 173—174° anzeigte, und es dann mit Phtalsäureanhydrid und Wasserdampf nach der ausgezeichneten Tiemann-Schmidt'schen Methode[1]) spalteten.

Wir erhielten so das

Δ^6-Menthen-2-on, $C_{10}H_{16}O$,

in analysenreiner Form. Es ist ein hellgelbes, stark lichtbrechendes Oel, welches unter gewöhnlichem Druck bei 227—228° (Carvon: 228°) und unter 9 mm Druck bei 96—97° (Carvon: 97—98°) siedet. Das spec. Gewicht beträgt bei 10° 0.9411, bei 19° 0.9351. Das Keton dreht die Ebene des polarisirten Lichtes im 10 cm-Rohr bei Natriumlicht um + 49.5° (t: + 25°). Der Geruch ist carvonähnlich, aber schwächer und süsslicher.

I. 0.1682 g Sbst.: 0.4844 g CO_2, 0.1617 g H_2O. — II. 0.1783 g Sbst.: 0.5132 g CO_2, 0.1638 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O$. Ber. C 78.95, H 10.53.
Gef. I. » 78.54, II. 78.52, I. » 10.68, II. 10.21.

Analyse I stammt von über das Semicarbazon gereinigtem Keton, II von einem Präparat her, welches direct durch Destillation aus dem Rohöle herausfractionirt war. Der zu niedrige Wasserstoffgehalt weist auf einen Gehalt an Carvon hin.

Das Semicarbazon, $C_{10}H_{16}$:N.NH.CO.NH_2, wird leicht nach der Baeyer-Thiele'schen Methode[2]) erhalten; es krystallisirt aus heissem Alkohol in regelmässigen Tafeln und ist in Aether unlöslich. Es sintert bei 170° und schmilzt bei 173—174°.

0.1844 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.1528 g H_2O, 0.4256 g CO_2, — 0.1466 g Sbst.: 25.2 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{11}H_{19}N_3O$. Ber. C 63.16, H 9.09, N 20.09.
Gef. » 62.95, » 9.21, » 20.02.

Schwefelwasserstoffverbindung, $(C_{10}H_{16}O)_2H_2S$.

Zur Bereitung dieser Verbindung wird, wie Varrentrapp beim Carvon angegeben hat, das Keton in alkoholischem Ammoniak gelöst und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Es scheiden sich weisse Krystalle ab, die aus absolutem Alkohol oder aus Essigsäure umkrystallisirt, glänzende Nadeln bilden vom Schmp. 222—225°. Die Schwefelwasserstoffverbindung ist zersetzlich und verträgt häufiges

[1]) Diese Berichte 33, 3721 [1900]. [2]) Diese Berichte 27, 1918 [1894].

Umkrystallisiren nicht. Durch Erwärmen mit Alkali wird sie in die Componenten zerlegt.

0.1807 g Sbst.: 0.4690 g CO_2, 0.1585 g H_2O. — 0.2194 g Sbst.: 0.1494 g $BaSO_4$.

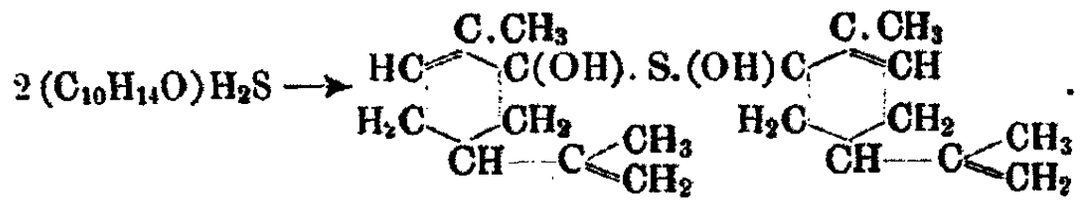
$(C_{10}H_{17}O)_2S$. Ber. C 71.01, H 10.06, S 9.47.
Gef. » 70.79, » 9.75, » 9.37.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

0.1453 g Sbst: 16.71 g Benzol; Δ 0.135.

Ber. M 338. Gef. M 322.

Die Schwefelwasserstoffverbindungen des Carvons wie des Δ^6-Menthen-2-ons reagiren weder mit Phenylhydrazin noch mit Semicarbazid, woraus hervorgeht, dass die SH_2-Gruppe sich nicht an die doppelte Bindung, sondern an die Carbonylgruppe angelagert hat. Das Schwefelwasserstoffderivat des Carvons ist daher folgendermaassen, und entsprechend die analogen Körper, zu formuliren:



Verhalten des Δ^6-Menthen-2-ons gegen Hydroxylamin.

Δ^6-Menthen-2-on-oxim, $C_{10}H_{16}:N.OH$, entsteht bei der Einwirkung von molekularen Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und Kaliumcarbonat auf das Keton bei eintägigem Stehen in der Kälte oder bei 4-stündigem Kochen von molekularen Mengen des Ketons, Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumbicarbonat auf dem Wasserbade in 60-procentiger alkoholischer Lösung.

Zur Isolirung der Verbindung wird das Reactionsproduct in Wasser gegossen, ausgeäthert und der nach dem Verdampfen des Aethers resultirende Rückstand in warmem absolutem Alkohol gelöst, die Flüssigkeit auf 20° abgekühlt und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Einstellen in eine Kältemischung krystallisirt dann das Oxim in schönen, grossen, schiefen Prismen heraus, welche bei 75—77° schmelzen. 3 Theile des Oxims, mit 1 Theil Carvonoxim vermengt, schmelzen bei 62°. Die Verbindung ist mit Wasserdampf flüchtig und kann bei Bedarf auf diesem Wege gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt 70—80 pCt. Zu bemerken ist, dass das Oxim ausserordentlich schwer durch Erhitzen mit verdünnten Säuren in die Componenten zurückgespalten wird.

0.1909 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.5017 g CO_2, 0.1750 g H_2O. — 0.1857 g Sbst.: 0.1700 g H_2O, 0.4875 g CO_2. — 0.1382 g Sbst.: 0.3632 g CO_2, 0.1270 g H_2O. — 0.1490 g Sbst.: 10.9 ccm N (742 mm, 16°). — 0.2084 g Sbst.: 14.7 ccm N (768 mm, 14°).

$C_{10}H_{17}NO$.
Ber. C 71.86, H 10.17, N 8.38.
Gef. » 71.69, 71.60, 71.68, » 10.26, 10.18, 10.21, » 8.36, 8.43.

Oxaminooxim des Δ^6-Menthen-2-ons,

$$CH_3.CH<\begin{matrix}CH(NH.OH).CH_2\\C(:N.OH).CH_2\end{matrix}>CH.CH(CH_3)_2.$$

Dieser Körper entsteht unter Einhaltung der von Harries und Mayrhofer [1]) für Carvonoxaminooxim ausgearbeiteten Vorschrift, bei 8-tägigem Stehen von (1 Mol.) Δ^6-Menthen-2-on mit 2 Mol. freiem Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung. Das im Vacuum eingedampfte Reactionsproduct wird in absolutem Aether aufgenommen und mit einer Lösung von wasserfreier Oxalsäure in absolutem Aether gefällt. Das krystallinische Oxalat schmilzt bei 130—135°. Durch Lösen in Wasser und Aussalzen mit Kaliumcarbonat wird ein Körper abgeschieden, der aus Aether in fein verfilzten Nadeln krystallisirt, die bei 90° sintern und bei 95—97° schmelzen. Dieses Oxaminooxim unterscheidet sich von demjenigen des Carvons dadurch, dass es in Aether schwer löslich ist. Es wird von Alkali sehr leicht aufgenommen und reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte.

Die Verbindung enthält nach den Analysen $^1/_2$ Mol. Krystallwasser, welches durch Trocknen im Vacuumexsiccator schwer zu entfernen ist.

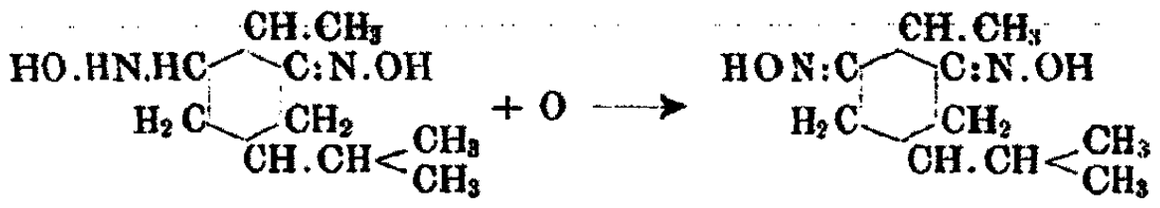
0.2159 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.4518 g CO_2, 0.1970 g H_2O. — 0.1711 g Sbst.: 19.8 ccm N (757 mm, 21°).

$C_{10}H_{20}N_2O_2 + ^1/_2H_2O$. Ber. C 57.42, H 10.05, N 13.40.
Gef. » 57.07, » 10.14, » 13.21.

Beim Kochen mit 10-procentiger Schwefelsäure wird unter Abspaltung einer Hydroxylamingruppe das Oxim vom Schmp. 75—77° gebildet.

Oxydation des Oxaminooxims.

Löst man die eben beschriebene Hydroxylaminverbindung in Aether und leitet mehrere Tage einen Luftstrom durch die Lösung, so scheiden sich allmählich weisse Krystalle ab, die von Aether nicht mehr aufgenommen werden. Dieser Körper ist ein Dioxim, das folgendermaassen entstanden ist. [2])



[1]) Diese Berichte 32, 1345 [1899]. [2]) Vergl. loc. cit.

Das Dioxim ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt in kleinen farblosen Prismen, welche bei 194—196° unter Zersetzung schmelzen.

0.1505 g Sbst.: (im Vacuum getrocknet) 17.5 ccm N (13°, 766 mm).

$C_{10}H_{18}N_2O_2$. Ber. N 14.14. Gef. N 13.91.

Reduction des Δ^6-Menthen-2-ons.

I. Mit Zinkstaub und alkoholischer Natronlauge nach Wallach[1]).

Reducirt man genau in der von Wallach und Schrader angegebenen Weise das Δ^6-Menthen-2-on, so erhält man unter Aufhebung der doppelten Bindung ein gesättigtes Keton, welches identisch ist mit dem bekannten *d*-Carvomenthon, dessen Oxim bei 97—99° schmilzt.

Der Vorgang erklärt sich folgendermassen:

$$CH_3.C\begin{matrix}<\\>\end{matrix}\begin{matrix}CO.CH_2\\CH.CH_2\end{matrix}\!>CH.CH(CH_3)_2$$

$$\rightarrow CH_3.CH<\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>CH.CH(CH_3)_2$$

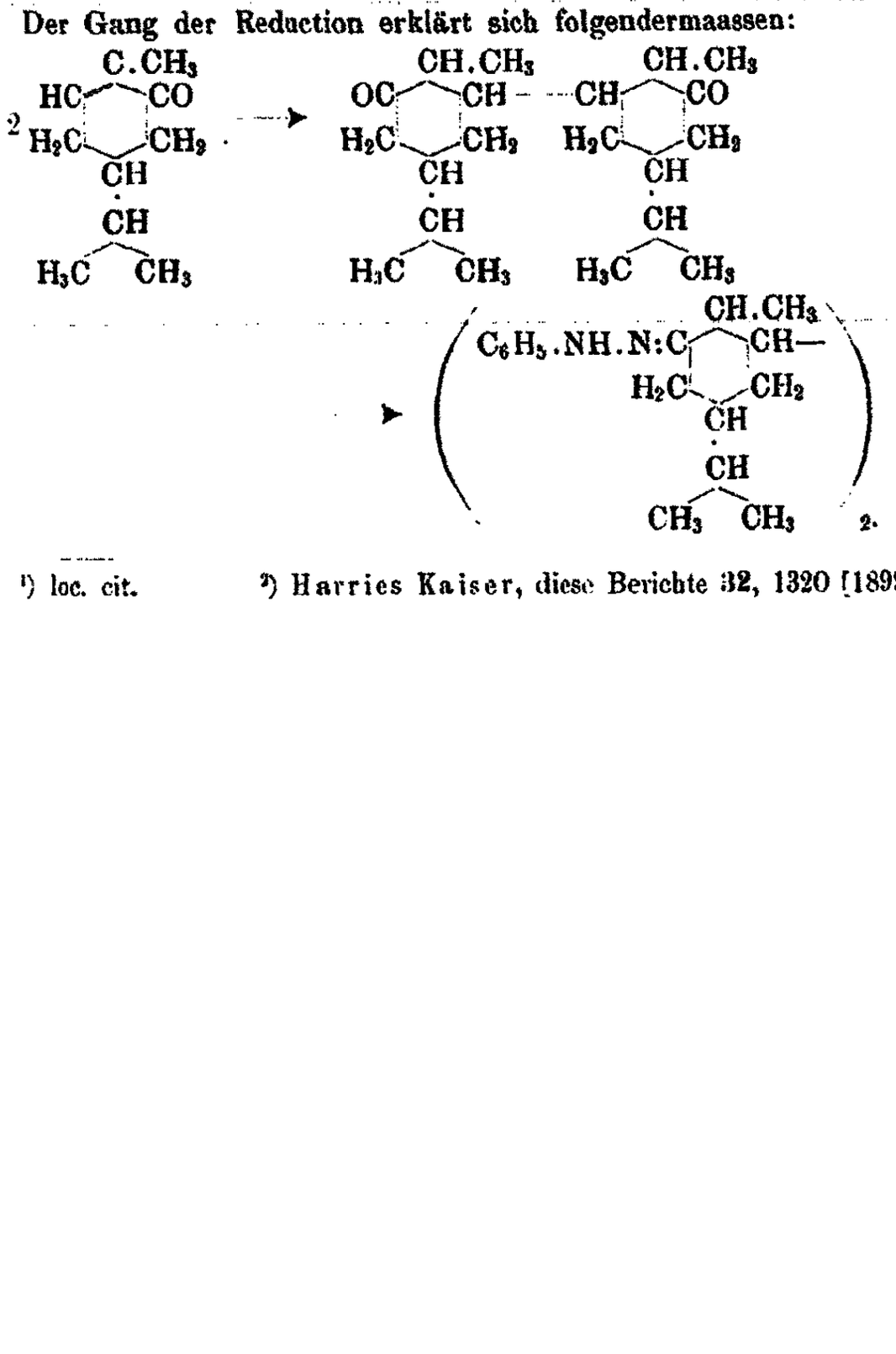
II. Reduction mit Aluminiumamalgam.

Bei dieser Methode, welche in der schon öfters angegebenen Weise ausgeführt wird[2]), entstehen, gemäss früher gesammelten Erfahrungen, nur dimolekulare Producte, aus denen sich aber nicht wie beim Carvon ein krystallisirtes Diketon abscheiden lässt. Dass jedoch in dem Syrup ein Diketon enthalten ist, kann durch Zusammenbringen desselben mit essigsaurem Phenylhydrazin nachgewiesen werden; es scheidet sich hierbei ein schwerlösliches Phenylhydrazon ab, welches nach dem Auswaschen mit Aether bei 260° schmilzt.

0.1420 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.4105 g CO_2, 0.1241 g H_2O. — 0.1448 g Sbst.: 13.8 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{32}H_{46}N_4$. Ber. C 79.01, H 9.46, N 11.52.
Gef. » 78.86, » 9.71, » 11.09.

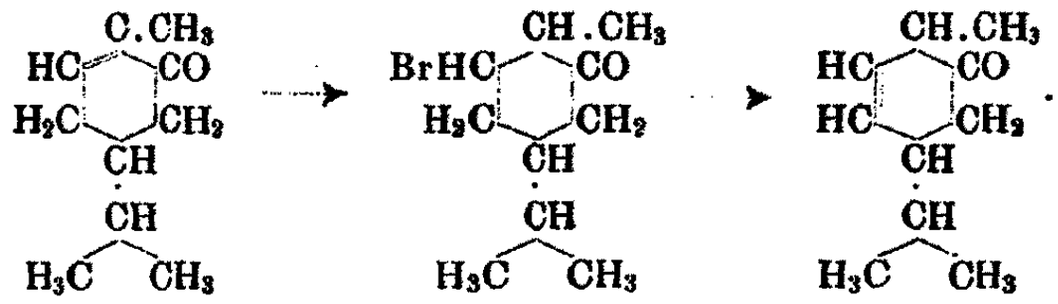
Der Gang der Reduction erklärt sich folgendermaassen:



[1]) loc. cit. [2]) Harries Kaiser, diese Berichte 32, 1320 [1899].

Verhalten des Δ^6-Menthen-2-ons gegen Bromwasserstoff.

Wird das Keton nach Baeyer[1]) mit Eisessig-Bromwasserstoff behandelt, so bleibt es längere Zeit unangegriffen, erst nach vierundzwanzigstündigem Stehen findet allmählich eine Bromwasserstoffaufnahme statt. Wird das Reactionsgemisch dann auf Eis gegossen, so scheidet sich ein schweres, gelbes, bromhaltiges Oel ab, welches nicht zum Erstarren zu bringen ist. Es hat anscheinend die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O.HBr$. Durch Behandlung mit basischem Bleinitrat in siedender methylalkoholischer Lösung[2]) wird der Bromwasserstoff abgespalten und das Δ^6-Menthenon regenerirt. Eine Wanderung der doppelten Bindung durch den Cyclohexankern, wie wir erhofft hatten, war nicht zu realisiren:



Oxydation mit Permanganat.

Semmler[3]) hat gezeigt, das Carvotanaceton, mit Permanganat oxydirt, in Brenztraubensäure und Isopropylbernsteinsäure zerfällt. Δ^6-Menthen-2-on liefert bei der gleichen Behandlung anscheinend dieselben Oxydationsproducte, eine ölige Säure, die durch das Phenylhydrazon als Brenztraubensäure charakterisirt wurde und eine krystallinische Säure, die wahrscheinlich eine optisch-active Isopropylbernsteinsäure darstellt. Da es uns für den Nachweis der Identität des Kohlenstoffskeletts von Δ^6-Menthen-2-on und Carvotanaceton nur auf die Isolirung der Brenztraubensäure ankam, haben wir die krystallinische Säure nicht näher untersucht.

Versuche über Carvotanaceton.

Das Carvotanaceton stellten wir uns nach der Vorschrift von Semmler[3]) dar und reinigten es durch Ueberführung in das Semicarbazon. Nach dreimaligem Umkrystallisiren und Waschen mit Aether zeigte dasselbe den Schmp. 177°.

Die Analyse eines solchen Productes ergab folgende Werthe:

0.2010 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.4586 g CO_2, 0.1598 g H_2O. — 0.1209 g Sbst.: 21.6 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$. Ber. C 63.17, H 9.09, N 20.10.
Gef. » 62.22, » 8.83, » 20.55.

$C_9H_{14}:N.NH.CO.NH_2$. Ber. C 61.54, H 8.72, N 21.54.

[1]) loc. cit. [2]) Diese Berichte 32, 3369 [1899]. [3]) loc. cit.

Das aus dem Semicarbazon nach der Phtalsäureanhydridmethode regenerirte Carvotanaceton ergab folgende Werthe:

0.2172 g Sbst. (Sdp. 99°, 12 mm): 0.6251 g CO_2, 0.2095 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O$. Ber. C 78.95, H 10.53.
Gef. » 78.49, » 10.72.

$C_9H_{14}O$. Ber. C 78.26, H 10.14.

Oxaminooxim des Carvotanacetons.

Dasselbe wird genau so wie dasjenige des Carvons bereitet und über das Oxalat gereinigt. Die Verbindung ähnelt im Aussehen derjenigen, welche aus Δ^6-Menthen-2-on erhalten wurde. Es sind schwer in Aether lösliche weisse Prismen, welche sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol allmählich zersetzen. Dieselben sintern bei 155° und schmelzen gegen 162°. Von verdünnten Alkalien und Säuren wird die Substanz leicht aufgenommen, Fehling'sche Lösung in der Kälte sofort reducirt. Ihre wässrige Lösung, mit Quecksilberoxyd gekocht, nimmt keine Blaufärbung an. Es wurden eine ganze Reihe Analysen ausgeführt, deren Werthe nicht besonders mit den von der Theorie verlangten übereinstimmten und darauf hindeuteten, dass das Carvotanaceton nicht nur das Keton $C_{10}H_{16}O$, sondern noch andere Beimengungen enthält.

Auch hier scheint das Oxaminooxim wie die vorhin beschriebene analoge Verbindung des Δ^6-Menthenons mit $^1/_2$ Mol. Wasser zu krystallisiren.

0.1392 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.2996 g CO_2, 0.1336 g H_2O. — 0.1078 g Sbst.: 12.8 ccm N (22°, 758 mm)

$C_{10}H_{20}N_2O_2 + ^1/_2 H_2O$. Ber. C 57.42, H 10.05, N 13.40.
Gef. » 58.70, » 10.66, » 13.51.

Hrn. Dr. Friedrich Kaiser, der die vorliegende Arbeit eingehend controllirt hat, danken wir verbindlichst.

299. L. Spiegel und S. Sabbath: Ueber einige Aether des *p*-Aminophenols und deren Harnstoffderivate.

(Eingegangen am 12. Juni 1901; vorgetragen von Hrn. L. Spiegel in der Sitzung vom 23. Juli 1900.)

Die Abkömmlinge des *p*-Aminophenols sind physiologisch von hohem Interesse. Der Aethyläther, das *p*-Phenetidin, ist eine stark wirkende Substanz, bei welcher aber die Giftwirkung vor Allem derartig ausgesprochen ist, dass an eine therapeutische Verwendung nicht gedacht werden kann. Durch Einführung von Säureradicalen ist es dagegen gelungen, relativ harmlose Substanzen von hohem therapeu-

tischem Werth zu gewinnen, von denen besonders das Acetylderivat, Phenacetin, ausgedehnte Anwendung findet.

Andererseits ist ein Harnstoffderivat des *p*-Phenetidins, das *p*-Phenetolcarbamid, durch seinen intensiv süssen Geschmack ausgezeichnet und hat deswegen unter dem Namen »Dulcin« als Ersatz des Rohrzuckers für Diabetiker Anwendung gefunden. Steht es auch an Süsskraft dem Saccharin nach, so besitzt es dafür einen angenehmeren, dem des Zuckers näher stehenden Geschmack. Aber es hat sich herausgestellt, dass es für den Organismus durchaus nicht indifferent ist.

Es schien nun nicht ausgeschlossen, dass unter Erhaltung der werthvollen Eigenschaften die Schädlichkeit sowohl des Phenetidins als des Dulcins beseitigt werden könnte, wenn man an Stelle des Aethyls andere Alkyle in die Molekel einführt. Derartige Verbindungen sind auffallender Weise nur in sehr geringer Zahl bekannt geworden, und wir beschlossen daher, die Lücke nach Möglichkeit auszufüllen, indem wir das Aethyl durch einige höhere Alkoholradicale ersetzten. Wir wählten dazu sowohl gesättigte als ungesättigte, primäre, secundäre und tertiäre aliphatische, sowie gemischte Radicale.

Es sei hier schon bemerkt, dass die Hoffnung auf therapeutische Verwerthbarkeit sich nicht erfüllte. Die Homologen des Phenetidins, deren Prüfung die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. freundlichst übernahmen, erwiesen sich sämmtlich als stark giftig, und die Harnstoffderivate zeigten durchgehends nicht den süssen Geschmack, welcher den *p*-Phenetol- und den *p*-Anisol-Harnstoff auszeichnet.

Um zu den *p*-Aminophenoläthern zu gelangen, mussten die zumeist noch unbekannten entsprechenden Aether des *p*-Nitrophenols dargestellt werden. Nach vergleichenden Versuchen mit den verschiedenen, für diesen Zweck angegebenen Methoden [1]) hielten wir im Allgemeinen ein Verfahren ein, das von Riess für die Gewinnung des Isobutyläthers benutzt worden war, und das auf dem Erhitzen von trocknem Nitrophenolkalium mit Halogenalkyl und gewöhnlichem oder dem Alkyl entsprechendem Alkohol auf ca. 180° beruht. Dieses Verfahren musste modificirt werden für die Darstellung des Benzyläthers, da derselbe bei der angegebenen Temperatur bereits Zersetzung erleidet. Ist hier die Bindung des Alkyls an das Nitrophenol bereits eine sehr lockere, so konnte sie mit tertiären Alkoholradicalen überhaupt nicht zu Wege gebracht werden.

Die Reduction der Nitroverbindungen liess sich im Allgemeinen glatt durch Zinn und Salzsäure bewirken. Nur der Benzyläther zeigte

[1]) Willgerodt, diese Berichte 14, 2632 [1881]; Skraup, Monatsh. f. Chem. 6, 761; Riess, diese Berichte 3, 780 [1870].

auch hierbei seine Unbeständigkeit, indem statt des erwarteten Aminophenoläthers dessen Verseifungsproducte resultirten. Er wurde deshalb nach verschiedenen Versuchen mit anderen Reductionsmitteln durch Eisen und Essigsäure reducirt.

Für die Gewinnung der Harnstoffderivate hatte Berlinerblau[1] ursprünglich die allgemeine Methode (Umsetzung mit Kaliumcyanat) benutzt. Da diese aber für die Darstellung im Grossen wenig geeignet erschien, so sind speciell für die Gewinnung des Dulcins eine Anzahl specieller Methoden ausgearbeitet worden[2]). Wir wählten das Verfahren des D. R. P. 76596, nach welchem die salzsauren Salze der *p*-Aminophenoläther in wässriger Lösung mit Harnstoff erhitzt werden. Hierbei entstehen allerdings meist mono- und di-substituirter Harnstoff neben einander. Es stellte sich aber bald heraus, dass man durch Regelung der Temperatur es in der Hand hat, eines von beiden Producten in überwiegender Menge zu erhalten. Bei Wasserbadtemperatur entsteht fast ausschliesslich monosubstituirtes Product, bei etwa 125° dagegen hauptsächlich das disubstituirte. Auch begegnet die Trennung beider keinen Schwierigkeiten, da allgemein die disubstituirten Harnstoffe selbst in kochendem Wasser so gut wie unlöslich sind, während die monosubstituirten sich darin lösen und beim Erkalten auskrystallisiren.

Die Darstellung der Thioharnstoffderivate erfolgte nach den allgemein üblichen Methoden. Auffällig ist bei diesen Producten die Uebereinstimmung der Schmelzpunkte. Propyl-, Isobutyl- und Amyl-Aether des *p*-Oxyphenylthiocarbamids zeigen nahezu denselben Schmp. (157—158°). Nur der Allyläther bleibt um 10° dahinter zurück.

Experimenteller Theil.

p-Nitrophenolpropyläther,

$C_9H_{11}O_3N = NO_2.C_6H_4.O.CH_2.CH_2.CH_3$.

25 g Propylbromid, 30 g *p*-Nitrophenolkalium, das zuvor bei 130° getrocknet war, und 25 g 16-procentiger Alkohol wurden im Autoclaven 6 Stdn. auf 170—180° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die alkoholische Lösung vom Alkohol befreit und der Rückstand, nebst dem im Autoclaven verbliebenen, mit Aether erschöpfend extrahirt. Die ätherischen Auszüge wurden, um unverändertes Nitrophenol zu beseitigen, mit schwach alkalischem Wasser wiederholt ausgeschüttelt, bis Letzteres sich nicht mehr gelb färbte, dann über Chlorcalcium getrocknet und vom Aether befreit. Aus dem Rückstande wurden durch Erhitzen bis 120° die Reste des Lösungsmittels, sowie etwas

[1]) Berlinerblau, Journ. für prakt. Chem. [2] 30, 103.
[2]) D. R.-P. 63485. 73083, 73698, 76596, 77310, 77420, 79718.

unverändertes Propylbromid abgetrieben. Bei weiterem Erhitzen ging zwischen 285° und 287° der Nitrophenol-Aether als röthlich gefärbtes Oel über. Es tritt hierbei aber theilweise Zersetzung ein, wie die Anwesenheit von *p*-Nitrophenol im Destillat zeigte. Zur Gewinnung analysenreiner Substanz wurde daher das Product mit Wasserdampf destillirt und aus dem Destillat nochmals mit Aether ausgeschüttelt. Aus diesem hinterblieb es als schwach röthlich gefärbtes Oel von angenehm ätherischem Geruch, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Solventien, Sdp. 285—287° unter geringer Zersetzung, bei —20° nicht erstarrend.

Bei der Analyse ergaben von der bei 130° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz:

0.3282 g Sbst.: 0.7162 g CO_2, 0.1854 g H_2O. — 0.1378 g Sbst.: 9.9 ccm N (22°, 756.5 mm). — 0.1283 g Sbst.: 9.0 ccm N (25°, 760.5 mm).

$C_9H_{11}O_3N$. Ber. C 59.67, H 6.08, N 7.74.
Gef. » 59.51, » 6.28, » 8.10, 7.83.

p-Aminophenolpropyläther, $C_9H_{13}ON = NH_2.C_6H_4.O.C_3H_7$.

Die Reduction des Nitrokörpers erfolgte in alkoholischer Lösung durch Zinn und Salzsäure. Die Reaction war anfangs sehr heftig, sodass während des Säurezusatzes wiederholt mit kaltem Wasser gekühlt werden musste. Schliesslich musste aber zur Vollendung der Reaction noch mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt werden. Aus dem Reactionsgemisch wurde nach Beseitigung des ungelösten Zinns und des Alkohols und Zusatz von überschüssiger Natronlauge die Base mit Wasserdampf abgetrieben, mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen mit Aetzkali vom Lösungsmittel befreit. Es wurden so etwa 75 pCt. der theoretischen Ausbeute in Gestalt eines in reinem Zustande farblosen, an der Luft sich sehr bald schwach röthlich färbenden Oeles gewonnen, das sich bereits bei 80° theilweise zersetzt. Es ist nahezu unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Solventien. Zur Analyse wurde es im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0.2078 g Sbst.: 0.5430 g CO_2, 0.1650 g H_2O. — 0.1406 g Sbst.: 11.7 ccm N (21°, 770.5 mm).

$C_9H_{13}ON$. Ber. C 71.52, H 8.61, N 9.27.
Gef. » 71.27, » 8.83, » 9.60.

Chlorhydrat, $C_3H_7.O.C_6H_4.NH_2.HCl$. Wurde durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base als krystallinischer Niederschlag erhalten, der in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether und Benzol unlöslich ist. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es nach Zusatz von viel Aether in concentrisch gruppirten Nadeln vom Schmp. 171°, die aber schon beim Erhitzen auf 100° theilweise dissociiren.

0.2352 g Sbst.: 0.1808 g AgCl.

$C_9H_{13}ON.HCl$. Ber. Cl 18.93. Gef. Cl 19.02.

Chloroplatinat, $2(C_3H_7.O.C_6H_4.NH_2.HCl).PtCl_4$. Fällt bei Zusatz von Platinchlorid zu der concentrirten Lösung des Chlorhydrats in mikroskopischen Nädelchen aus, welche nicht umkrystallisirt werden können, da sie beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol sich unter Abscheidung von Platin zersetzen. Es wurde daher das rohe Salz nach dem Trocknen bei 110° analysirt.

0.1924 g Sbst.: 0.0520 g Pt.

$(C_9H_{14}ON)_2PtCl_6$. Ber. Pt 27.39. Gef. Pt 27.03.

Pikrat. Fällt als hellgelber Niederschlag aus, der aus heissem Wasser in goldgelben Nadeln krystallisirt, sich bei 162° schwärzt, aber erst bei 176° klar geschmolzen ist, ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

***p*-Propyloxyphenyl-Carbamid**, $NH_2.CO.NH.C_6H_4.O.C_3H_7$. Wurde bei mehrstündigem Erhitzen von je 1 g salzsaurem *p*-Aminophenolpropyläther, 0.7 g Harnstoff und 25 ccm Wasser auf dem Wasserbade erhalten. Es krystallisirt aus der heiss filtrirten Lösung in farblosen Blättchen, die, von etwas nebenbei gebildetem Diarylharnstoff durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser befreit, bei 147° schmelzen. Es ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser, Säuren und Ligroïn, leichter in siedendem Wasser, leicht in den meisten organischen Solventien.

0.1550 g Sbst.: 0.3516 g CO_2, 0.998 g H_2O. — 0.1038 g Sbst.: 13.1 ccm N (24°, 759 mm). — 0.1275 g Sbst.: 16.8 ccm N (25°, 758 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 61.86, H 7.22, N 14.43.

Gef. » 61.87, » 7.15, » 14.12, 14.65.

Di-*p*-propyloxydiphenyl-Carbamid, $CO<^{NH.C_6H_4.O.C_3H_7}_{NH.C_6H_4.O.C_3H_7}$.

Wurde durch Erwärmen von 5 g salzsaurem *p*-Aminophenolpropyläther, 3 g Harnstoff und 20 ccm Wasser in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen im Oelbade auf 120—125° erhalten. Es scheidet sich allmählich ein röthliches Oel ab; das Erhitzen wurde fortgesetzt, bis keine Zunahme der Oelschicht mehr zu beobachten war. Wird zu lange erhitzt, so tritt eine Zersetzung ein, welche sich durch Abscheidung eines weissen Pulvers zu erkennen giebt. Die Schmelze wurde zur Beseitigung von Monoarylharnstoff wiederholt mit heissem Wasser ausgekocht, dann aus 70-procentigem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Das Product krystallisirt daraus in schönen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 201°, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln.

0.1734 g Sbst.: 0.4410 g CO_2, 0.1166 g H_2O. — 0.1044 g Sbst.: 8.8 ccm N (27°, 744 mm).

$C_{19}H_{24}O_3N_2$. Ber. C 69.51, H 7.32, N 8.54.
Gef. » 69.36, » 7.47, » 9.10.

p-Propyloxyphenyl-Thiocarbamid, $NH_2.CS.NH.C_6H_4.O.C_3H_7$.

Wurde durch Abdampfen einer wässrigen Lösung von äquimolekularen Mengen des salzsauren *p*-Aminophenolpropyläthers und von Ammoniumrhodanat auf dem Wasserbade bis zur Trockne gewonnen. Das Reactionsproduct wurde mit wenig kaltem Wasser gewaschen, dann aus 60-procentigem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Es krystallisirt in prachtvollen, farblosen Nadeln vom Schmp. 158°, ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

0.1086 g Sbst.: 13.0 ccm N (25°, 760.5 mm). — 0.1404 g Sbst.: 0.154 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{14}ON_2S$. Ber. N 13.33, S 15.24.
Gef. » 13.36, » 15.14.

p-Nitrophenol-allyläther, $NO_2.C_6H_4.O.C_3H_5$.

Die Darstellung ist analog der des Propyläthers. Die letzten Spuren des zur Darstellung benutzten Allyljodids können durch Erhitzen nicht entfernt werden, da bei 140° bereits Zersetzung eintritt. Man kann entweder bei der Destillation mit Wasserdampf das zuerst Uebergehende, welches sämtliches Allyljodid neben wenig Nitrophenoläther enthält, verwerfen, oder man bringt das ölige Rohproduct durch Abkühlen zum Erstarren und befreit die Krystallmasse durch Auspressen auf porösem Porzellan von dem flüssig gebliebenen Allyljodid. Die reine Substanz bildet nadelförmige Krystalle von eigenthümlich lauchartigem Geruch, bei 36° schmelzend, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

0.1378 g Sbst.: 0.3048 g CO_2, 0.0656 g H_2O. — 0.1607 g Sbst.: 11.1 ccm N (25°, 760 5 mm).

$C_9H_9O_3N$. Ber. C 60.34, H 5.03, N 7.82.
Gef. » 60.32, » 5.29, » 8.01.

p-Aminophenol-allyläther, $NH_2.C_6H_4.O.C_3H_5$.

Wie die Propylverbindung gewonnen. Schwach röthlichgelb gefärbtes Oel.

0.1694 g Sbst.: 0.4483 g CO_2, 0.1134 g H_2O. — 0.1721 g Sbst.: 14.8 ccm N (19°, 751.5 mm).

$C_9H_{11}ON$. Ber. C 72.48, H 7.38, N 9.38.
Gef. » 72.17, » 7.44, » 9.35.

Chlorhydrat. Wurde durch Versetzen der freien Base mit der entsprechenden Menge conc. Salzsäure dargestellt und zur Reinigung

aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt. Es ist farblos, krystallinisch, schmilzt bei 205°, dissociirt aber schon theilweise bei 80°.

0.3996 g Sbst.: 0.3076 g AgCl.

$C_9H_{11}ON.HCl$. Ber. Cl 19.14. Gef. Cl 19.04.

Das Chlorplatinat fällt als schwach gelbgefärbter, nicht krystallisirbarer Niederschlag, das Pikrat als gelber krystallinischer Niederschlag aus, der aus heissem Wasser in dunkelgelben Nädelchen vom Schmp. 164° krystallisirt.

p-Allyloxyphenyl-Carbamid, $NH_2.CO.NH.C_6H_4.O.C_3H_5$.

Analog der Propylverbindung hergestellt; krystallisirt aus Wasser in farblosen, feinen Nädelchen vom Schmp. 154°; fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, sowie in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton.

0.1514 g Sbst.: 0.3498 g CO_2, 0.0846 g H_2O. — 0.1214 g Sbst.: 16.1 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{10}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 62.50, H 6.25, N 14.58.
Gef. » 62.60, » 6.17, » 14.71.

Di-*p*-Allyloxyphenyl-Carbamid

schmilzt bei 211° und ist in heissem Wasser unlöslich.

p-Allyloxyphenyl-Thiocarbamid, $NH_2.CS.NH.C_6H_4.OC_3H_5$.

Aus salzsaurem *p*-Aminophenolallyläther und Ammoniumrhodanat erhalten; krystallisirt aus Wasser in farblosen Nädelchen vom Schmp. 148°; leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

0.1390 g Sbst.: 16.3 ccm N (21°, 766 mm). — 0.1366 g Sbst.: 0.1512 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{12}ON_2S$. Ber. N 13.46, S 15.38.
Gef. » 13.46, » 15.20.

Di-*p*-Allyloxydiphenyl-Thiocarbamid,

$$CS<\begin{matrix}NH.C_6H_4.O.C_3H_5\\NH.C_6H_4.O.C_3H_5\end{matrix}$$

Wird *p*-Aminophenolallyläther in überschüssigem Schwefelkohlenstoff gelöst, so entsteht nach einigen Minuten ein dicker Krystallbrei. Nach Verdunsten des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs wurden die Krystalle aus Alkohol umkrystallisirt. Es resultirten farblose Nadeln vom Schmp. 161°; fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

0.1662 g Sbst.: 12.2 ccm N (23°, 749 mm). — 0.2774 g Sbst.: 0.1862 g $BaSO_4$.

$C_{19}H_{20}O_2N_2S$. Ber. N 8.24, S 9.41.
Gef. » 8.19, » 9.22

p-Nitrophenol-amyläther, $NO_2.C_6H_4.O.C_5H_{11}$.

Wurde analog den bisher beschriebenen Verbindungen aus Nitrophenolalkalien und Amylbromid bei Gegenwart von Amylalkohol hergestellt. Nach Verjagen der leichter flüchtigen Bestandtheile durch Erhitzen auf 170° wurde mit Wasserdampf destillirt. Das Product ist ein schwach röthlich gefärbtes Oel von angenehm ätherartigem Geruch, bei 309—310° unter theilweiser Zersetzung siedend, mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig.

0.1924 g Sbst.: 0.4462 g CO_2, 0.1254 g H_2O. — 0.2050 g Sbst.: 0.4788 g CO_2, 0.1376 g H_2O. — 0.1400 g Sbst.: 0.3254 g CO_2, 0.0882 g H_2O. — 0.1912 g Sbst.: 11.6 ccm N (24.5°, 759 mm).

$C_{11}H_{15}O_3N$. Ber. C 63.16, H 7.18, N 6.64.
Gef. » 63.25, 63.72, 63.39, » 7.24, 7.46, 7.00, » 6.79.

Der

p-Aminophenol-amyläther, $NH_2.C_6H_4.O.C_5H_{11}$,

ist ein schwach gelbliches Oel, das in organischen Solventien leicht löslich und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, beim Erhitzen für sich aber schon bei 90° Zersetzung zeigt. Man kann diese Base, wie übrigens die meisten Homologen, völlig farblos erhalten, wenn man sie mit Zinkstaub behandelt. An der Luft nimmt sie aber bald wieder eine geringe Färbung an.

0.1674 g Sbst.: 0.4512 g CO_2, 0.1448 g H_2O. — 0.1032 g Sbst.: 7.3 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{11}H_{17}ON$. Ber. C 73.74, H 9.50, N 7.82.
Gef. » 73.51, » 9.60, » 8.07.

Chlorhydrat. Wurde aus der ätherischen Lösung der Base durch Sättigen mit gasförmiger Salzsäure gefällt und durch Auskrystallisiren aus der mit Aether bis zur beginnenden Trübung versetzten alkoholischen Lösung gereinigt. Es bildet weisse, an der Luft sich röthlich färbende Krystalle vom Schmp. 236°; äusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0.2056 g Sbst.: 0.1384 g AgCl.

$C_{11}H_{18}ONCl$. Ber. Cl 16.47. Gef. Cl 16.65.

Chloroplatinat. Fällt aus der concentrirten salzsauren Lösung der Base nach Zusatz von Platinchlorid in gelblichen, mikroskopischen Nädelchen aus, die sich sehr leicht, sowohl im trocknen Zustande an der Luft, als auch in wässriger Lösung, zersetzen.

0.1572 g Sbst.: 0.0394 g Pt.

$C_{22}H_{36}O_2N_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.36. Gef. Pt 25.06.

Das Pikrat konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Der Acetyl-*p*-aminophenol-amyläther, $C_2H_3O.NH.C_6H_4.O.C_5H_{11}$, wurde durch gelindes Erwärmen der Base mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid erhalten. Beim Eintragen des Reactionsgemisches in Wasser schied sich ein Oel ab, das beim Reiben

mit einem Glasstabe bald erstarrte. Das Product wurde, nach Auswaschen mit kaltem Wasser, mehrmals aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet schöne, farblose, glänzende Nädelchen vom Schmp. 97°, schwer löslich in heissem Wasser und in verdünntem Alkohol, sehr leicht löslich in 96-procentigem Alkohol und in Aether.

0.1723 g Sbst.: 9.9 ccm N (24°, 759.5 mm).

$C_{13}H_{19}O_2N$. Ber. N 6.33. Gef. N 6.44.

p-Amyloxyphenyl-Carbamid, $NH_2.CO.NH.C_6H_4.O.C_5H_{11}$.

Die Bildung dieses Harnstoffs erfolgt in analoger Weise wie bei den bisher beschriebenen, die Reaction ist hier aber schon in kürzerer Zeit (ca. 3 Stdn.) vollendet. Der Körper schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 133°, ist selbst in heissem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol und Aether jedoch leicht löslich.

0.2158 g Sbst.: 0.5110 g CO_2, 0.1594 g H_2O. — 0.1213 g Sbst.: 14.4 ccm N (24°, 747 mm).

$C_{12}H_{18}O_2N_2$. Ber. C 64.86, H 8.11, N 12.61.
Gef. » 64.58, » 8.21, » 13.07.

Di-*p*-Amyloxydiphenyl-Carbamid, $CO<^{NH.C_6H_4.O.C_5H_{11}}_{NH.C_6H_4.O.C_5H_{11}}$,

entsteht beim Erhitzen von salzsaurem *p*-Aminophenolamyläther mit Harnstoff auf 120—125° als Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Nach wiederholtem Auskochen mit Wasser aus 80-procentigem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bildet es farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 170°, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1234 g Sbst.: 0.3248 g CO_2, 0.0948 g H_2O. — 0.1134 g Sbst.: 7.8 ccm N (28°, 756 mm).

$C_{23}H_{30}O_3N_2$. Ber. C 71.87, H 8.33, N 7.29.
Gef. » 71.78, » 8.54, » 7.51.

p-Amyloxyphenyl-Thiocarbamid, $NH_2.CS.NH.C_6H_4.O.C_5H_{11}$, durch Eindampfen der Lösung des Chlorhydrats mit Ammoniumrhodanat erhalten, krystallisirt aus 30-procentigem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 157°.

0.2350 g Sbst.: 29.3 ccm N (21°, 756 mm). — 0.2226 g Sbst.: 0.2152 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{18}ON_2S$. Ber. N 11.76, S 13.45.
Gef. » 11.64, » 13.27.

p-Nitrophenol-benzyläther, $NO_2.C_6H_4.O.CH_2.C_6H_5$.

Bei der Darstellung dieses Productes darf die bisher eingehaltene Temperatur (170—180°) nicht angewendet werden, da hierbei bereits Zersetzung eintritt und keine Spur des gewünschten Aethers erhalten

wird. Die Darstellung gelang durch Erhitzen von *p*-Nitrophenolkalium mit Benzylchlorid und Alkohol im Einschlussrohr auf 100° und noch glatter durch Kochen im offenen Gefäss am Rückflusskühler. Die Substanz krystallisirt aus Aether in mikroskopischen Nädelchen, aus Alkohol in langen verästelten Nadeln vom Schmp. 108°. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer, in anderen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.2078 g Sbst.: 0.5170 g CO_2, 0.0948 g H_2O. — 0.3132 g Sbst.: 16.8 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{13}H_{11}O_3N$. Ber. C 68.12, H 4.80, N 6.11.
Gef. » 67.86, » 5.07, » 6.11.

p-Aminophenol-benzyläther, $NH_2.C_6H_4.O.CH_2.C_6H_5$.

Zinn und Salzsäure wirken in der Kälte auf *p*-Nitrophenolbenzyläther garnicht ein, beim Erwärmen tritt Zersetzung unter Abspaltung von Benzylchlorid ein; von dem erwarteten Aminophenoläther wird keine Spur erhalten.

Aehnlich ist das Verhalten gegen Zinnchlorür und Salzsäure, nur geht mit diesen Agentien die Verseifung langsam schon in der Kälte vor sich.

Alkoholisches Schwefelammonium blieb bei gewöhnlicher und bei Siede-Temperatur ganz wirkungslos.

Zum Ziele führte die Behandlung mit Eisen und Essigsäure. 5 g *p*-Nitrophenolbenzyläther, 5 g reine Eisenspähne und 500 ccm 1-procentiger Essigsäure wurden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 3 Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Ungelöste abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und mehrmals mit 90-procentigem Alkohol ausgekocht. Die filtrirte alkoholische Lösung schied nach Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung beim Erkalten die Base krystallinisch aus. Diese krystallisirt aus Wasser, sowie aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 56°, die in starkem Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslich sind.

0.1880 g Sbst.: 0.5394 g CO_2, 0.1108 g H_2O. — 0.2314 g Sbst.: 15.4 ccm N (24°, 754.5 mm).

$C_{13}H_{13}ON$. Ber. C 78.39, H 6.53, N 7.04.
Gef. » 78.25, » 6.55, » 7.40.

Chlorhydrat. Fällt aus der alkoholischen Lösung der Base nach Versetzen mit concentrirter Salzsäure sofort krystallinisch aus. Es kann aus heissem Wasser umkrystallisirt werden, zerfällt aber dabei zum Theil in Benzylchlorid und *p*-Aminophenol. Es ist daher vortheilhafter, das rohe Salz in heissem Alkohol zu lösen und diese Lösung mit Aether zu fällen. Schmp. 213°.

0.1942 g Sbst.: 0.1166 g AgCl.

$C_{13}H_{14}ONCl$. Ber. Cl 15.07. Gef. Cl 14.86.

Das Chloroplatinat fällt als schwach gelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus, der weder aus Wasser noch aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Das Pikrat krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen citronengelben Nädelchen, Schmp. 155° unter Zersetzung.

p-Benzyloxyphenyl-Carbamid, $NH_2.CO.NH.C_6H_4.O.CH_2.C_6H_5$, konnte wegen der Zersetzlichkeit des Chlorhydrats beim Erhitzen in wässriger Lösung nicht auf dem bisher eingehaltenen Wege dargestellt werden. Es entsteht sehr glatt beim Eindampfen der Lösung des genannten Salzes mit Kaliumcyanat. Der Rückstand wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der so erhaltene Harnstoff bildet farblose, zugespitzte Nadeln vom Schmp. 174°; nahezu unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei längerem Kochen mit Wasser erleidet er Zersetzung.

0.0978 g Sbst.: 0.2450 g CO_2, 0.0528 g H_2O. — 0.1842 g Sbst.: 18.8 ccm N (24°, 754.5 mm.)

$C_{14}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 69.42, H 5.78, N 11.57.
Gef. » 70.22, » 6.00, » 11.38.

p-Nitrophenol-isobutyläther, $NO_2.C_6H_4.O.CH(CH_3).C_2H_5$, ist bereits von Riess dargestellt worden und soll nach dessen Angabe bei 275—280° fast ohne Zersetzungsieden. Riess führt aber weder für diesen Körper noch für den daraus hergestellten Aminophenoläther Analysen an. Von uns wurde der Aether in üblicher Weise aus Nitrophenolkalium, Isobutylbromid und Isobutylalkohol dargestellt. Er hinterblieb aus Aether als schwach röthlichgelb gefärbtes Oel, das bei starker Abkühlung zu langen, concentrisch angeordneten Nadeln erstarrte, wegen der grossen Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln aber nicht umkrystallisirt werden konnte. Er schmilzt bei 39° und siedet bei 293—295° unter theilweiser Zersetzung.

0.2000 g Sbst.: 0.4498 g CO_2, 0.1246 g H_2O. — 0.1856 g Sbst.: 12.3 ccm N (25.5°, 760 mm).

$C_{10}H_{13}O_3N$. Ber. C 61.54, H 6.67, N 7.18.
Gef. » 61.34, » 6.92, » 7.39.

p-Aminophenol-isobutyläther, $NH_2.C_6H_4.O.CH(CH_3).C_2H_5$, lässt sich leicht aus der Nitroverbindung mittels Zinn und Salzsäure erhalten. Farbloses, an der Luft sich schwach gelblich färbendes Oel, leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol.

0.1660 g Sbst.: 0.4402 g CO_2, 0.1412 g H_2O. — 0.1200 g Sbst.: 0.3188 g CO_2, 0.1010 g H_2O. — 0.2246 g Sbst.: 17 ccm N (22°, 768.5 mm).

$C_{10}H_{15}ON$. Ber. C 72.73, H 9.09, N 8.48.
Gef. » 72.13, 72.45, » 9.14, 9.35, » 8.68.

Chlorhydrat. Wird als Krystallmasse beim Verreiben der Base mit der entsprechenden Menge concentrirter Salzsäure erhalten und lässt sich aus wenig heissem Wasser umkrystallisiren. Am besten reinigt man es durch Versetzen der concentrirten alkoholischen Lösung mit Aether bis zur bleibenden Trübung. Es scheiden sich dann allmählich lange, farblose Nadeln aus. Schmp. 209°, in Wasser und Alkohol in der Kälte nur mässig, in der Wärme leicht löslich.

0.1616 g Sbst.: 0.1158 g AgCl.

$C_{10}H_{16}ONCl$. Ber. Cl 17.66. Gef. Cl 17.48.

Das Platindoppelsalz, das nach Riess gut, in braunrothen Prismen krystallisiren soll, fällt als gelber, krystallinischer, sehr zersetzlicher Niederschlag aus, das Pikrat krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in schönen hellgelben Nadeln vom Schmp. 155°.

p-Isobutyloxyphenyl-Carbamid,
$NH_2.CO.NH.C_6H_4.O.CH(CH_3).C_2H_5$,

krystallisirt aus Wasser in farblosen Prismen vom Schmp. 156°; fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol.

0.1244 g Sbst.: 0.2874 g CO_2, 0.0872 g H_2O. — 0.1720 g Sbst.: 20.3 ccm N (19°, 760.5 mm)

$C_{11}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 63.46, H 7.69, N 13.46.
Gef. » 63.01, » 7.79, » 13.71.

p-Isobutyloxyphenyl-Thiocarbamid,
$NH_2.CS.NH.C_6H_4.O.CH(CH_3).C_2H_5$.

Wurde durch mehrmaliges Eindampfen des salzsauren *p*-Aminophenolisobutyläthers mit Rhodanammonium und Umkrystallisiren des zuvor mit wenig kaltem Wasser gewaschenen Rückstandes aus heissem 30-procentigem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle erhalten. Schmp. 158°.

0.1176 g Sbst.: 13.2 ccm N (22°, 762 mm). — 0.1520 g Sbst.: 0.1592 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{16}ON_2S$. Ber. N 12.50, S 14.29.
Gef. » 12.75, » 14.38.

Versuche zur Darstellung von Aethern mit tertiärem Alkoholradical.

Beim Erwärmen von trocknem *p*-Nitrophenolkalium, Tertiärbutylchlorid und Alkohol im Autoclaven trat bereits bei 140° ein so hoher Druck (20—24 Atm.) auf, dass auf Zersetzung zu schliessen war. In der That war noch nach 6-stündigem Erhitzen keine Spur des erwarteten Aethers nachzuweisen.

Es wurde nun versucht, den Aether ohne erhebliche Temperaturerhöhung zu gewinnen, und zu diesem Zwecke das Silbersalz des *p*-Nitrophenols mit Tertiärbutylchlorid in alkoholischer Lösung in

Reaction gebracht. Es ergab sich in mehreren Versuchen, dass bei 0° überhaupt keine Reaction vor sich geht. Bei Zimmertemperatur, schneller bei Wasserbadtemperatur, erfolgt bereits vollständige Umsetzung, das gesammte Silber wird als Chlorid abgeschieden. Aber von dem gesuchten Aether war auch in den nicht über Zimmertemperatur erwärmten Reactionsgemischen nichts vorhanden, vielmehr wurde quantitativ reines *p*-Nitrophenol beim Verdunsten der alkoholischen Lösung, selbst wenn auch hierbei jede Temperaturerhöhung vermieden wurde, erhalten. Dasselbe wurde durch das Aussehen, die Eigenschaften, den Schmp. 114°, schliesslich durch eine Stickstoffbestimmung identificirt.

0.1746 g Sbst.: 16 ccm N (24°, 716 mm).

$C_6H_5O_3N$. Ber. N 10.07. Gef. N 10.22.

Versuche mit Tertiäramylchlorid ergaben analoge Resultate.

---

300. H Salkowski: Ein neues Hydrat des neutralen Natriumchromats.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der K. Akademie Münster i. W.]

(Eingegangen am 20. Mai 1901.)

Ausser den beiden bekannten Hydraten des neutralen Natriumchromats, $Na_2CrO_4 + 4H_2O$ und $Na_2CrO_4 + 10H_2O$, deren Löslichkeitsverhältnisse jüngst von F. Mylius und R. Funk[1]) eingehend untersucht sind, existirt noch das Hydrat $Na_2CrO_4 + 6H_2O$.

Ich habe dasselbe zuerst zufällig beim Abkühlen einer gesättigten Mutterlauge des Tetrahydrats erhalten, später nach Belieben durch freiwilliges Verdunsten der Lösung von Natriumchromat unter Impfung mit Krystallen des Hexahydrats. Besondere Veranstaltungen zur Erzielung der Krystallisation dieses Hydrates sind nicht erforderlich, insbesondere nicht bezüglich der Temperatur, denn die günstigste Temperatur zu seiner Bildung ist die sogenannte gewöhnliche oder Zimmertemperatur, etwa 18—20°. Sinkt dieselbe tiefer, so kommt es leicht zur Bildung der grossen hellgelben Krystalle des Dekahydrats, die man dann durch Verbringen des Gefässes in einen etwas wärmeren Raum wieder zum langsamen Verschwinden bringen kann. Sehr leicht bildet sich auch das Tetrahydrat, welches ebenfalls bei Zimmertemperatur krystallisirt, besonders, wenn man mit diesem

[1]) Wissenschaftliche Abhandlungen der physikalisch-technischen Reichsanstalt, Bd. III, S. 451 [1900]; im Auszuge diese Berichte 33, 3686 [1900].

Salz nebenher arbeitet (ich habe es als Ausgangsmaterial benutzt); ist dies geschehen, so löst man die Krystalle wieder durch vorsichtiges Anwärmen unter Zusatz von ein wenig Wasser und bringt neue Krystalle des Hexahydrats hinein, am besten am Rande der Flüssigkeit, um sie möglichst lange ungelöst zu erhalten.

Das neue Salz krystallisirt in tiefgelben, meist tafelförmigen, zu schönen Drusen vereinigten Krystallen des triklinen Systems, welche demnächst näher beschrieben werden sollen. Bei schneller Bildung und somit geringer Entwickelung der Krystalle erscheinen dieselben als dünne rhombische Täfelchen von etwa 75° resp. 105° Randwinkel, doch habe ich es durch langsame Bildung auch in Tafeln von mehreren Centimetern Seitenlänge und über 1 cm Dicke erhalten. An trockner Zimmerluft wird es bald durch Wasserverlust trübe. Erwärmt man es in einem oberhalb der Probe zugeschmolzenen Capillarrohr, so tritt zwischen 26° und 27° theilweise Verflüssigung ein, indem das Salz in Tetrahydrat und dessen gesättigte Lösung zerfällt. Bei derselben Temperatur liegt auch die obere Grenze der Existenz des neuen Salzes in Lösung, wie sich weiter unten ergeben wird, während die untere Grenze um mehrere Grade unterhalb 20°, welche Temperatur von Mylius und Funk als die Uebergangstemperatur des Dekahydrats in das Tetrahydrat angesehen wird, herabgedrückt werden kann.

Analysen. Das zwischen Papier abgepresste Salz wird zur Bestimmung des Wassergehaltes zunächst auf dem Wasserbade gehörig getrocknet und dann stärker bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Verschiedene Darstellungen ergaben:

$Na_2CrO_4 + 6H_2O$. Ber. H_2O 40.00. Gef. H_2O 40.07, 40.34, 39.62, 39.90.

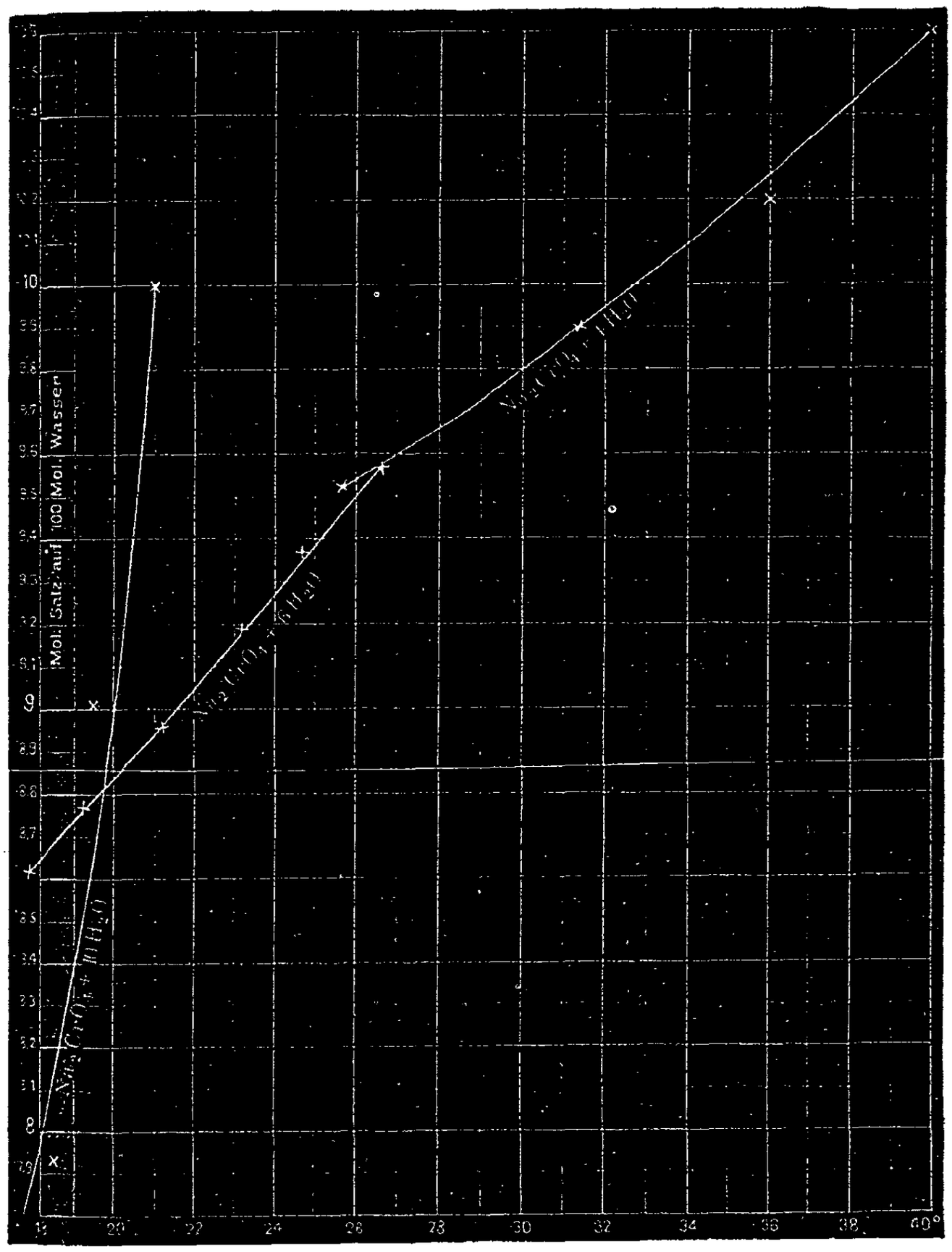
Löslichkeitsbestimmung. Wegen des engen Existenzbereiches des Salzes mussten, um ein sicheres Resultat zu erhalten, Löslichkeitsbestimmungen bei nahe aneinander liegenden Temperaturen und mit möglichster Genauigkeit angestellt werden. Im Folgenden ist die Löslichkeit in derselben Weise angegeben, wie in der ausführlichen Abhandlung von Mylius und Funk.

Temp.	Gewichtsprocente der Lösung an Na_2CrO_4	Mol. Wasser auf 1 Mol. wasserfr. Salz	Mol. wasserfr. Salz auf 100 Mol. Wasser.
17.7°	43.65	11.60	8.62
19.2°	44.12	11.40	8.77
21.2°	44.64	11.16	8.96
23.2°	45.27	10.88	9.19
24.7°	45.75	10.77	9.37
26.6°	46.28	10.45	9.57

Bei weiterem Steigen der Temperatur änderte sich das Aussehen des Bodenkörpers; nach der letzten Bestimmung wurde er untersucht und in der That als wesentlich aus Tetrahydrat bestehend befunden

(Wassergehalt 32.61 pCt., berechnet für das Tetrahydrat 30.77 pCt.).
Die gefundenen Zahlen sind:

28.9°	46.47	10.37	9.64
29.7°	46.54	10.34	9.67
31.2°	47.08	10.12	9.88



In der beigefügten Tafel sind die obigen sechs Bestimmungen zu einer Curve vereinigt und in die Tafel sind auch die von

Mylius und Funk für die beiden anderen Hydrate gegebenen Curven eingetragen (für das Tetrahydrat nur bis 40°). Wenngleich sich die Curven des Hexahydrats und Tetrahydrats in ihrem Verlauf nur wenig unterscheiden, so sieht man doch, dass sie sich zwischen 26° und 27° schneiden, wodurch der oben gefundene Uebergangspunkt bestätigt wird. Etwas schärfer tritt die Wendung der Curve nach meinen drei Löslichkeitsbestimmungen am Tetrahydrat hervor, jedoch will ich diesen vereinzelten Bestimmungen keinen besonderen Werth beimessen und habe sie deshalb aus der Tafel weggelassen.

Wenn also Mylius und Funk sagen (a. a. O. S. 452): »bei dem Chromat wird der Uebergang (aus dem Dekahydrat) in das Anhydrid durch das intermediäre Hydrat $Na_2CrO_4 + 4H_2O$ vermittelt, welches von 20—65° stabil ist«, so muss dies nunmehr dahin erweitert werden, dass sich zwischen das Dekahydrat und Tetrahydrat noch das nur innerhalb weniger Grade stabile Hexahydrat einschiebt.

301. H. Sprinkmeyer: Ueber das *o*-Isopropyltoluol[1]).

[Mittheilung aus dem chem. Institut der K. Akademie zu Münster i. W.]

(Eingegangen am 30. Mai 1901.)

Bis zum Jahre 1880 waren von den sechs theoretisch möglichen Propyltoluolen erst zwei bekannt, nämlich das *p*-Normalpropyl- und das *p*-Isopropyl-Toluol. 1880 erhielt alsdann A. d. Claus[2]) aus *o*- und *m*-Bromtoluol und normalem Propyljodid mittels der Fittig'schen Reaction zwei weitere Propyltoluole, das *o*- und *m*-Normalpropyltoluol, sodass nur noch zwei unbekannt blieben. Eins von diesen, das *m*-Isopropyltoluol, fand Kelbe[3]) unter den Producten der trocknen Destillation des Colophoniums auf, fast zu derselben Zeit, als Claus die beiden normalen Kohlenwasserstoffe darstellte. Auch ist es Kelbe gelungen, diesen Kohlenwasserstoff synthetisch nach der sogenannten »Reaction von Friedel und Crafts« darzustellen. Es blieb somit von den sechs Isomeren nur noch das *o*-Isopropyltoluol unbekannt. Von Interesse schien es deshalb zu sein, festzustellen, ob nicht auch dieser Kohlenwasserstoff synthetisch dargestellt werden könnte. Schon im Jahre 1880 hat Claus, wie er selbst berichtet[4]), die Vorarbeiten für die Darstellung dieses Körpers in Angriff genommen; doch sind bis heute keine weiteren Angaben darüber

[1]) Ausführlich: Inauguraldissertation, Münster i/W., 1901.
[2]) Diese Berichte 13, 896 [1880]. [3]) Ann. d. Chem. 210, 1 [1881].
[4]) Diese Berichte 13, 896 [1880].

erschienen. Aus Anlass einer von der hiesigen philosophischen Facultät gestellten Preisfrage habe ich die Darstellung des *o*-Isopropyltoluols unternommen.

Zunächst wurde zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs die analoge Synthese angewandt, mittelst welcher Claus und Widmann die normalen Propyltoluole erhalten hatten. Ich liess Natrium auf ein Gemenge von *o*-Bromtoluol und Isopropyljodid einwirken.

Doch die Versuche, die nach dieser Richtung hin angestellt wurden, waren sämmtlich erfolglos, da die Hauptmasse des gebildeten Productes oberhalb 250° siedete, und die unter 200° siedenden Antheile sämmtlich halogenhaltig waren und auch noch unverändertes Bromtoluol enthielten.

Nach dem vergeblichen Versuche, Isopropyl in Toluol einzuführen, wurde der umgekehrte Weg, die Einführung von Methyl in Cumol, eingeschlagen. Ich liess Natrium auf *o*-Bromcumol und Methyljodid einwirken.

Darstellung des *o*-Bromcumols.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des *o*-Bromcumols diente käufliches Cuminol. Durch Oxydation desselben mittels Kaliumpermanganat wurde Cuminsäure erhalten. Im Weiteren bin ich den Angaben von Fileti[1]) gefolgt. Die Cuminsäure wurde mit rauchender Salpetersäure behandelt; es entsand Nitrocuminsäure, deren Nitrogruppe in Metastellung zur Carboxylgruppe steht. Durch Reduction der Nitrosäure wurde Amidocuminsäure und durch trockne Destillation des Baryumsalzes der Letzteren mit Aetzbaryt *o*-Cumidin erhalten. Durch Austausch der Amidogruppe gegen Brom erhielt ich schliesslich *o*-Bromcumol.

Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von *o*-Bromcumol und Methyljodid.

In ätherischer Lösung fand keine Einwirkung von Natrium auf die oben genannten Körper statt; auch bei Anwendung von Benzol war die Reaction nur sehr schwach. Am besten verlief sie ohne Verdünnungsmittel bei höherer Temperatur. Ich erhielt auf diese Weise einen bei 157° siedenden Kohlenwasserstoff[2]), welcher der Formel $C_{10}H_{14}$ entsprach.

0.0964 g Sbst.: 0.3156 g CO_2, 0.0929 g H_2O.

$C_6H_4(C_3H_7)CH_3$. Ber. C 89.55, H 10.45.
Gef. » 89.28, » 10.70.

[1]) Gazz. chim. ital. 11, 12; 13, 379.

[2]) Das zur Bestimmung des Siedepunktes angewandte Thermometer zeigte beim Barometerstand 757 mm: den Siedepunkt des Wassers mit 100.5°, den Siedepunkt des Naphtalins mit 218.3° an.

Das *o*-Isopropyltoluol ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit vom spec. Gew. $d_{18}^{18} = 0.8582$. Der Brechungsindex, mit einem Abbe'schen Refractometer bestimmt, ist = 1.495.

Oxydationsproducte des *o*-Isopropyltoluols.

Zunächst wurde der neue Kohlenwasserstoff einer Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen, indem 1 g *o*-Isopropyltoluol bei gewöhnlicher Temperatur allmählich mit 105 ccm einer 3-procentigen Permanganatlösung versetzt wurde. Hierdurch wurden neben reichlichen Mengen von Oxalsäure geringe Mengen eines Körpers erhalten, der allem Anschein nach nichts anderes als Dimethylphtalid, $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)_2\\CO\end{matrix}>O$, das Lacton der *o*-Oxyisopropylbenzoësäure, war.

Versetzte man nämlich die von dem ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirte Lösung mit Salzsäure, so wurde ein aus kleinen Oeltröpfchen bestehender Niederschlag erhalten, der nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Durch die Güte des Hrn. Geheimraths Professor Dr. Wislicenus war ich in den Stand gesetzt, diese Substanz mit einem Präparat des von Kothe[1]) im Leipziger Laboratorium dargestellten Dimethylphtalids zu vergleichen, und konnte gleiches Verhalten Beider gegen Alkali und Kohlensäure beobachten. Der Schmelzpunkt meiner Substanz lag allerdings nicht unerheblich tiefer, nämlich bei ungefähr 60°, während das Dimethylphtalid bei 67—68° schmilzt. Diese Abweichung kann vielleich auf eine Beimischung von Phtalsäure zurückgeführt werden, an deren Abscheidung bei der geringen Substanzmenge, die mir zur Verfügung stand, nicht zu denken war. Dagegen wurden beide Substanzen aus wässriger Lösung in gleich gestalteten, kleinen, rhombischen Täfelchen von etwa 80° Kantenwinkel erhalten. Der Nachweis des Dimethylphtalids ist daher zwar nicht als mit voller Sicherheit geführt, aber doch als sehr wahrscheinlich zu bezeichnen.

Sulfosäuren des *o*-Isopropyltoluols.

Mit rauchender Schwefelsäure auf 50° erwärmt, löste sich das *o*-Isopropyltoluol leicht in dieser auf.

Die Theorie lässt 4 isomere Sulfosäuren erwarten; mit Sicherheit habe ich zwei nachweisen können, und zwar dadurch, dass Blei- und Baryum-Salze von bedeutend verschiedener Löslichkeit gebildet wurden, aus denen weiterhin zwei Sulfamide von verschiedenem Aussehen und verschiedenem Schmelzpunkte entstanden.

Sehr vorherrschend erhält man beim Auflösen des *o*-Isopropyltoluols in warmer, rauchender Schwefelsäure immer die Sulfosäure, die mit Blei und Baryum schwer lösliche Salze bildet und ein bei 90° schmelzendes Sulfamid liefert. Sie möge als *α*-*o*-Isopropyltoluolsulfo-

[1]) Ann. d. Chem. 248, 56 [1888].

säure bezeichnet werden und diejenige, welche die leicht löslichen Salze und ein bei 105° schmelzendes Sulfamid liefert, als *β-o*-Isopropyltoluolsulfosäure.

α-o-Isopropyltoluolsulfosaures Baryum,
$[C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)SO_3]_2Ba + H_2O$.

Die Lösung von *o*-Isopropyltoluol in warmer, rauchender Schwefelsäure wurde in Wasser gegossen, kochend mit Baryumcarbonat neutralisirt, filtrirt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Nach einiger Zeit schied sich das Baryumsalz in Gestalt bündelförmig vereinigter Nadeln, die mit 1 Mol. Wasser krystallisiren, aus. Es ist sehr schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser.

0.1929 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 120° 0.0059 g H_2O. — 0.2235 g Sbst.: 0.0902 g $BaSO_4$.

Ber. Ba 23.58, H_2O 3.09.
Gef. » 23.73, » 3.06.

β-o-Isopropyltoluolsulfosaures Baryum.

Wurde die Lösung, aus der das *α-o*-isopropyltoluolsulfosaure Baryum auskrystallisirt war, weiter eingedampft, so erhielt man schliesslich eine syrupdicke Flüssigkeit, welche beim Verdunsten eine zähe, leimartig gelatinirende Masse zurückliess.

Von den Salzen dieser Sulfosäure habe ich einerseits ihrer grossen Löslichkeit wegen, und weil mir andererseits nicht genügend Material zur Verfügung stand, bis jetzt nur das Baryumsalz darstellen können. Und auch von diesem bin ich noch nicht ganz sicher, ob es nicht noch mit dem Baryumsalz einer dritten Sulfosäure vermischt ist.

α-o-Isopropyltoluolsulfosaures Blei.
$[C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)SO_3]_2Pb + 2\,H_2O$.

Ebenso dargestellt wie das Baryumsalz, nämlich durch Neutralisiren der freien Sulfosäure mit Bleicarbonat in siedender wässriger Lösung. Grosse glänzende Blätter. In Wasser nicht ganz so schwer löslich wie das Barymsalz, aber immer noch sehr schwer löslich.

0.3056 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 120° 0.0166 g H_2O und gaben 0.1104 g PbS.

Ber. H_2O 5.38, Pb 30.94.
Gef. » 5.43, » 31.28.

α-o-Isopropyltoluolsulfosaures Kupfer.
$[C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)SO_3]_2Cu + 8\,H_2O$.

Erhalten durch Ausfällen einer siedenden Lösung des Baryumsalzes mit Kupfersulfat. Hellgrüne, glänzende Blättchen. In Wasser leicht löslich.

0.1381 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 120° 0.0312 g H_2O und gaben 0.0170 g Cu_2S.

Ber. H_2O 22.73, Cu 10.02.
Gef. » 22.59, » 9.85.

α-o-Isopropyltoluolsulfosaures Kalium.
$C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)SO_3K + 2H_2O$.

Dargestellt durch Ausfällen der siedenden Lösung des Baryumsalzes mit Kaliumcarbonat. Grosse, glänzende Blätter. Leicht löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heissem Wasser.

0.2876 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 120° 0.0356 g H_2O und gaben 0.0870 g K_2SO_4.

Ber. H_2O 12.50, K 13.54.
Gef. » 12.38, » 13.56.

α-o-Isopropyltoluolsulfamid, $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7).SO_2.NH_2$.

Durch Zusammenreiben des α-Baryumsalzes mit Phosphorpentachlorid entstand das *α-o*-Isopropyltoluolsulfochlorid als eine hellgelbe, dicke Flüssigkeit. Dasselbe löste sich unter Abscheidung von viel Salmiak in alkoholischem Ammoniak. Wurde die von Salmiak abfiltrirte Lösung mit Wasser verdünnt, so schied sich das entstandene Sulfamid in Tropfen ab, die sehr allmählich krystallinisch erstarrten.

Nadelförmige, zu Büscheln vereinigte Krystalle, die bei 90° schmelzen.

0.0828 g Sbst.: 0.0888 g $BaSO_4$.

Ber. S 15.02. Gef. S 14.72.

β-o-Isopropyltoluolsulfamid.

Das β-o-Isopropyltoluolsulfochlorid, ein farbloser Syrup, löste sich unter Abscheidung von Salmiak in alkoholischem Ammoniak. Wurde der Alkohol abgedampft, so blieb zum grössten Theil ein dickes, zähflüssiges Oel zurück, das auch nach längerem Stehen nicht krystallisirte. Wurde es mit Wasser gekocht, so löste sich ein Theil davon auf, und beim Erkalten dieser Lösung schied sich nun *β-o*-Isopropyltoluolsulfamid in grossen glänzenden Blättern ab, die aber immer noch mit dem Oel, das sich zum grossen Theil im siedenden Wasser gelöst und mit den Krystallen wieder abgeschieden hatte, verunreinigt waren.

Aus dieser Verlegenheit half schliesslich der Petroleumäther. Derselbe löste das krystallisirende Sulfamid beim Kochen sehr leicht, das Oel dagegen schwer. Aus dieser Lösung krystallisirte beim Erkalten das Sulfamid völlig rein aus.

Es stellt, wenn es ganz rein ist, grosse, glänzende Blätter dar, die bei 105° schmelzen.

302. Hans Stobbe: Ueber die Wirkungsweise des Natriumäthylates auf Gemische von Ketonen und Malonsäureester.

[Mittheilung aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 8. Mai 1901.)

Die vorletzte Abhandlung von Gust. Komppa[1]) »Ueber Condensation von Ketonen mit Cyanessigester« veranlasst mich, in dieser und der folgenden Mittheilung über einige Versuche zu berichten, die bereits vor sechs Jahren ausgeführt worden sind.

Nachdem ich an einer Reihe von Beispielen nachgewiesen hatte[2]), dass sich die Ketone und der Bernsteinsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat mit grosser Leichtigkeit entweder zu γ-disubstituirten Itaconsäuren oder zu γ-Alkylenbrenzweinsäuren condensiren, z. B. Acetophenon[3]) zu den beiden stereoisomeren γ-Methyl-γ-phenylitaconsäuren (I) und zu der γ-Methylen-γ-phenylbrenzweinsäure (II), war es selbstverständlich, die Ketone auch auf andere zweibasische Ester unter denselben Bedingungen einwirken zu lassen.

I. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!:\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH_2.COOH \\ COOH \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C.CH\!<\!\!\begin{matrix} CH_2.COOH \\ COOH \end{matrix}$.

Ich durfte hoffen, auf diese Weise, z. B. aus Aceton und Malonsäureester, leicht die Ester der Isopropylenmalonsäure oder einer ihr isomeren Säure,

$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!:\!C(COOH)_2$ bezw. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C.CH(COOH)_2$,

zu erhalten und somit eine Methode zu finden, nach welcher man diese und analog constituirte Säuren in besserer Ausbeute[4]) als bisher gewinnen könnte.

Schon die ersten Versuche zeigten, dass die Reaction speciell in dem eben angeführten Falle einen wesentlich anderen Verlauf nimmt, und dass aus Gemischen anderer Ketone mit Malonsäureester bis jetzt überhaupt keine Condensationsproducte isolirt werden konnten.

Aceton und Malonsäureester.

Ueber diesen Versuch habe ich bereits kurz berichtet[5]). Zur Ergänzung füge ich noch Folgendes hinzu:

136 g alkoholfreies Natriumäthylat (2 Mol.) werden in absolutem Aether suspendirt, im Eiskochsalzgemisch gekühlt und hierauf 116 g

[1]) Diese Berichte 33, 3530 [1900].

[2]) Ann. d. Chem. 282, 280 [1894], vergleiche auch ebenda 308, 67 [1899].

[3]) Ann. d. Chem. 308, 118, 133 u. 144 [1899].

[4]) Komnenos, Ann. d. Chem. 218, 168 [1883]; W. Massot, diese Berichte 27, 1225 u. 1574 [1894]; A. Meyenberg, diese Berichte 28, 785 [1895]; Auwers, diese Berichte 28, 1130 [1895].

[5]) Diese Berichte 28, 1122 [1895].

Aceton (2 Mol.) und 160 g Malonsäureester hinzugegeben. Die Flüssigkeit bleibt anfangs klar, scheidet aber nach mehrstündigem Stehen beim Schütteln plötzlich einen weissen, sich später röthenden Schlamm (Natrium- oder Dinatrium-Malonsäureester)[1]) aus.

Selbst bei mehrtägigem Verweilen in der Kältemischung kann man keine weitere Veränderung des Kolbeninhaltes wahrnehmen; erst bei Zimmertemperatur beginnt eine heftige Reaction; der Aether erwärmt sich bis zum Sieden. Die entstandene, vollkommen klare, hellbraune Lösung trübt sich allmählich durch ausfallende Natriumsalze.

Das ganze Reactionsproduct wird mit Wasser geschüttelt und die wässrig-alkalische Flüssigkeit angesäuert. Die ausgefallenen syrupösen Säuren und die Rückstände der Aetherextracte der Mutterlauge erstarren allmählich im evacuirten Exsiccator unter Entwickelung von Kohlensäure.

Durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff und Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel oder durch Fällung ihrer Benzollösung mit Petroläther gewinnt man leicht eine bei 74—76° schmelzende Substanz (A) und durch wiederholte Krystallisation der rückständigen Masse aus Wasser und aus Benzol einen bei 147—148° unter vorheriger Erweichung schmelzenden Körper (B). Diese beiden Verbindungen mit ausgesprochenem Säurecharakter sind identisch mit zwei von Vorländer[2]) beschriebenen Hydroresorcinderivaten. Die Verbindung A ist der Dimethylhydroresorcinsäureäthylester und die Verbindung B ist das Dimethylhydroresorcin[3]).

Der Reactionsverlauf muss daher folgendermaassen formulirt werden. Zunächst bildet sich aus 2 Mol. Aceton unter dem condensirenden Einfluss des Natriumäthylates das Mesityloxyd[4]). Dieses ungesättigte Keton addirt sich an den Natriummalonsäureester und aus diesem Additionsproducte entstehen dann die Hydroresorcinderivate,

$$(CH_3)_2C{:}CH.CO.CH_3 + C_2H_5OOC.CH_2.COOC_2H_5 \longrightarrow (A)\ \begin{matrix}(CH_3)_2C.CH_2.CO\\ C_2H_5OOC.CH.C(OH){:}CH\end{matrix}$$

$$\longrightarrow (B)\ \begin{matrix}(CH_3)_2C.CH_2.CO\\ CH_2.C(OH){:}CH\end{matrix}$$

[1]) Bischoff und Rach, diese Berichte 17, 2782 [1884].

[2]) Ann. d. Chem. 294, 300 und 315 [1897]. Ueber dessen elektrolytische Leitfähigkeit: Ann. d. Chem. 308, 193 [1899].

[3]) Das Dimethylhydroresorcin krystallisirt aus Wasser in centimeterlangen, dicken, citronengelben Nadeln, die sich in Alkohol und Aether farblos lösen und hieraus in farblosen rechtwinkligen Prismen ausfallen. Der Schmelzpunkt stimmt genau mit dem von Vorländer in der zweiten Abhandlung angegebenen überein. Gust. Komppa, (diese Berichte 32, 1422 [1899] findet 144—144.5°.

[4]) Vergl. Claisen und Ehrhardt, diese Berichte 22, 1013 [1889].

Ausser diesen beiden Verbindungen habe ich keine weiteren isolirt; ein grosser Theil des Reactionsproductes ist ein saures Harz.

Natürlich habe ich durch Modification der Versuchsbedingungen andere Resultate erzielen wollen.

Giebt man äquimolekulare Mengen der Ingredientien genau in der eben beschriebenen Weise zusammen, so bildet sich wieder der weisse Schlamm des Natriummalonsäureesters, der sich aber in diesem Falle weder in der Kälte noch bei gewöhnlicher Temperatur verändert. Bei der Aufarbeitung der Masse findet man unter den sauren Producten keine Hydroresorcinderivate, sondern nur Malonsäure.

Das gleiche Resultat hatte ein Versuch, bei welchem Aceton (1 Mol.) und Natriummalonsäureester (1 Mol.) in alkoholischer Lösung zwei Tage lang erwärmt worden waren.

Aromatische Ketone und Malonsäureester.

(Bearbeitet von Georg Heun.)

Auch bei diesen Versuchen wurde zu einer abgekühlten ätherischen Lösung äquimolekularer Mengen des Ketones und des Esters festes Natriumäthylat geschüttet. Die äusseren Erscheinungen sind zunächst die gleichen, wie bei der Verwendung von Aceton. Wiederum entsteht bei Zimmertemperatur eine klare Lösung, welche anfangs geringe Mengen von Salzen ausscheidet, sonst aber nach wochenlangem Verweilen bei Zimmertemperatur keine Veränderung zeigt[1]). Die auf Zusatz von Wasser gebildeten zwei Flüssigkeitsschichten, die ätherische und die wässrige, enthielten folgende Producte:

A. Aus Benzophenon und Malonsäureester.

1. Die wässrig-alkalische Schicht liefert beim Ansäuern einen gelblichen Syrup, der nicht erstarrte und seiner geringen Menge wegen nicht genauer untersucht werden konnte; die saure Mutterlauge enthielt zur Hauptsache Malonsäure.

2 Die ätherische Schicht hinterlässt als Verdampfungsrückstand eine weisse krystallinische Masse, die fast nur Diphenylcarbinol,

---

[1]) Anmerkung: Ganz ähnliche Beobachtungen habe ich bei dem Versuche gemacht, auf analoge Weise den Benzalmalonsäureester $C_6H_5.CH:C(COOC_2H_5)_2$ zu gewinnen. Eine ätherische Lösung des Benzaldehydes (1 Mol.) ist ohne jede Einwirkung auf festen Natriummalonsäureester (1 Mol.). Erst auf Zusatz von Natriumäthylat (1 Mol.) beginnt eine heftige Reaction unter Lösung aller Natriumverbindungen. Der Aether färbt sich dunkelroth; der Geruch des Aldehydes ist nach 24 Stdn. verschwunden. Ueber die Reactionsproducte, die ich auch schon vor 5 Jahren gewonnen habe, werde ich später berichten.

$C_6H_5.CH(OH).C_6H_5$, enthält. Schmp. 67° (aus Wasser, Alkohol oder Ligroin). Ausbeute 95 pCt. des angewandten Benzophenons.

0.200 g Sbst.: 0.6188 g CO_2, 0.1170 g H_2O.

$C_{13}H_{12}O$. Ber. C 84.78, H 6.52.
Gef. » 84.38, » 6.50.

B. Aus Acetophenon und Malonsäureester.

1. Die wässrig-alkalische Schicht: Beim Ansäuern fällt ein braunes Oel nieder, dessen ätherische Lösung zunächst Blättchen abscheidet, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 121° schmelzen. Ihre Fähigkeit zu sublimiren und die Analyse kennzeichnen sie als Benzoësäure. Ausbeute etwa 25 pCt. des angewandten Acetophenons.

0.1975 g Sbst.: 0.4990 g CO_2, 0.0864 g H_2O.

$C_7H_6O_2$. Ber. C 68.85, H 4.92.
Gef. » 68.91, » 4.86.

Aus den Mutterlaugen der Benzoësäure bezw. aus den von den Blättchen abfiltrirten Syrupen wurden höher schmelzende Säuren gewonnen, deren Menge aber — selbst bei Verwendung von mehreren hundert Gramm Malonsäureester — nicht zur genaueren Untersuchung hinreichte.

2. Aus der ätherischen Schicht fallen beim partiellen Einengen zunächst hellgelbe Blättchen aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff bei 183° schmelzen (a). Ihre Mutterlaugen hinterlassen nach dem vollständigen Verdampfen der Lösungsmittel ein Harz. Dieses wurde destillirt. Bei etwa 200° ging ein hellgelbes, unangenehm riechendes Oel (b) über; die späteren Fractionen, besonders die über 280° siedenden, erstarrten in der Vorlage zu einer Masse, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether bei 131—132° schmolz (c).

a) Die Substanz vom Schmp. 183°.

Zuweilen findet man sie schon bei der Verarbeitung der Reactionsmasse an der Trennungsfläche zwischen Aether und Wasser.

Wir glaubten anfangs, das Phoron des Acetophenons, $C_{24}H_{20}O$ ($3C_8H_8O = 2H_2O + C_{24}H_{20}O$), das meines Wissens bisher nicht rein dargestellt worden ist, vor uns zu haben. Jedoch lieferten die beiden folgenden Analysen Werthe, die besser mit einer um 2 Wasserstoffatome ärmeren Formel $C_{24}H_{18}O$ übereinstimmen.

0.1600 g Sbst.: 0.5235 g CO_2, 0.0830 g H_2O. — 0.1750 g Sbst.: 0.5734 g CO_2, 0.0876 g H_2O.

$C_{24}H_{20}O$.	Ber.	C 88.87,	H 6.17.
$C_{24}H_{18}O$.	»	» 89.42,	» 5.59.
	Gef.	» 89.23, 89.36,	» 5.76, 5.56.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Siedemethode. Lösungsmittel Chloroform.

Lösungsmittel	Substanz	Erhöhung
40.85	0.1365	0.040°.
40.85	0.4555	0.115°.

$C_{24}H_{20}O$. Ber. M 324.
$C_{24}H_{18}O$. » » 322.
Gef. » 306, 355.

Diese Substanz enthält wahrscheinlich keine Carbonylgruppe, da es trotz vielfacher Aenderung der Versuchsbedingungen nicht gelang, ein Oxim oder ein Hydrazon darzustellen. Sie bleibt ferner beim Erwärmen mit Phosphorpentoxyd unverändert, liefert also nicht das anfangs erwartete Triphenylbenzol.

b) Das Oel (Sdp. ca. 200°) enthält im Wesentlichen das Methyl-Phenyl-Carbinol, $C_6H_5.CH(OH).CH_3$.

0.1855 g Sbst.: 0.5343 g CO_2, 0.1370 g H_2O.

$C_8H_{10}O$. Ber. C 78.70, H 8.20.
Gef. » 78.55, » 8.21.

c) Der Kohlenwasserstoff vom Schmp. 131—132° krystallisirt in grossen dicken Tafeln oder Prismen.

0.1800 g Sbst.: 0.6140 g CO_2, 0.1088 g H_2O. — 0.1500 g Sbst.: 0.5110 g CO_2, 0.0915 g H_2O.

$C_{16}H_{14}$. Ber. C 93.20, H 6.80.
Gef. » 93.03, 92.91, » 6.72, 6.78.

Er ist also nach folgender Gleichung entstanden:

$$2C_8H_8O + 2H = 2H_2O + C_{16}H_{14},$$

d. h. entweder durch Vereinigung von 1 Mol. Acetophenon und 1 Mol. Methyl-Phenyl-Carbinol unter Austritt von 2 Mol. Wasser

$$C_8H_8O + C_8H_{10}O = 2H_2O + C_{16}H_{14},$$

oder durch Condensation von 2 Mol. Acetophenon und nachherige Reduction u. s. w.

$$2C_8H_8O = 2H_2O + C_{16}H_{12} \text{ und } C_{16}H_{12} + 2H = C_{16}H_{14}.$$

Ich hoffe, später eingehender über diese Verbindungen berichten zu können, und will nur noch bemerken, dass die drei zuletzt beschriebenen Producte auch entstehen beim blossen Kochen des Acetophenons mit einer alkoholischen Natriumäthylatlösung, dass also zu ihrer Bildung die Anwesenheit des Malonsäureesters nicht erforderlich ist.

Ob das Acetophenonpinakon, das von W. Thörner und Th. Zincke[1]) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung des Ketones dargestellt wurde, auch bei diesem Processe gebildet worden ist, haben wir bisher nicht feststellen können, da wir ja den grössten Theil des Reactionsproductes destillirt haben.

[1]) Diese Berichte 13, 643 [1880].

Die vorliegende Untersuchung hat zunächst ergeben, dass die beiden aromatischen Ketone, bei gewöhnlicher Temperatur, zu den entsprechenden secundären Alkoholen reducirt werden; das Benzophenon fast vollständig zu Benzhydrol, das Acetophenon theilweise zu Methyl-Phenyl-Carbinol[1]).

Wenn auch diese reducirende Wirkung des Natriumäthylates schon früher von anderen Forschern beobachtet worden ist [J. J. Sudborough[2]) erhielt durch Erhitzen des Desoxybenzoïns mit einer alkoholischen Natriumäthylatlösung auf 170° Stilbenhydrat und hieraus durch Wasserabspaltung das Stilben. A. Haller und J. Minguin[2]) gewannen auf analoge Weise aus Campher das Borneol und aus Benzophenon das Benzhydrol], so erscheinen mir unsere Beobachtungen doch einer besonderen Erwähnung werth zu sein, und zwar aus zweierlei Gründen. Erstens, weil sie dargethan haben, dass zur Erlangung der Reductionsproducte der Ketone ein Erhitzen unnöthig ist, und zweitens, weil der ganze Process eine gewisse Aehnlichkeit hat mit demjenigen, den Beckmann und Paul[3]), Freer[4]), Beckmann und Schliebs[5]) bei der Einwirkung metallischen Natriums auf mehrere Ketone genauer studirt haben. Vielleicht ist auch bei meinen Versuchen die Auflösung des überschüssigen Aethylates und die sehr beträchtliche Temperaturerhöhung bei der Reaction wenigstens theilweise auf Bildung irgend welcher ätherlöslichen Metallverbindungen der Ketone zurückzuführen, die dann durch Wasser zu Carbinolen zersetzt werden. —

Ferner hat die vorliegende Untersuchung ergeben, dass man nach dieser Methode nicht die gewünschten ungesättigten Säuren bezw. deren Ester erhält. Dieser Misserfolg kann entweder dadurch erklärt werden, dass sich überhaupt keine Vereinigung zwischen Keton und Ester vollzieht, oder dass primär gebildete Reactionsproducte durch die Art der Verarbeitung wieder gespalten werden.

Ich kann heute noch nicht entscheiden, welche Deutung die zutreffende ist. Für die Letztere spricht zunächst die Thatsache, dass der in Aether suspendirte Natriummalonsäureester bei überschüssigem Natriumäthylat sich auf Zusatz des Ketons schnell auflöst, dass er also irgend eine Veränderung erleidet.

[1]) Auch bei der Einwirkung des Natriumäthylates auf Ketone und Bernsteinsäureester entstehen diese Carbinole. Stobbe, Ann. d. Chem. 308, 70, 90, 115 [1899].

[2]) Journ. chem. soc. 67, 604 (1895).

[3]) Comptes rendus 120, 1105 (1895).

[4]) Ann. d. Chem. 266, 6 und 14 (1891).

[5]) Ann. d. Chem. 278, 122 (1894). [5]) Ann. d. Chem. 289, 71 (1896).

Wenn nun hierbei ätherlösliche Metallverbindungen der zu erwartenden Condensationsproducte

I. $\overset{x}{y}>C:C<\overset{COOR}{COOR'}$ II. $\overset{x}{y}>C(OC_2H_5).CH<\overset{COOR}{COOR'}$

III. $\overset{x}{y}>C(OH).CH<\overset{COOR}{COOR}$

entstanden wären, so müssten diese durch die Natronlauge, welche auf Zusatz von Wasser entsteht, verseift und gespalten worden sein.

Ein so leichter Zerfall ist aber nach den zahlreichen und zum Theil sehr eingehenden Untersuchungen über analog constituirte Verbindungen nicht unbedingt vorauszusehen.

Wohl findet man, dass die Substanzen vom Typus III, z. B. Oxydesylmalonsäuremonoäthylester[1]),

$$\begin{matrix} C_6H_5.C(OH).CH<\overset{COOC_2H_5}{COOH}, \\ C_6H_5.CO \end{matrix}$$

durch sehr verdünnte Alkalilaugen sofort zersetzt werden, dass dagegen die Verbindungen vom Typus II sehr viel beständiger sind. So z. B. liefert das Additionsproduct des Natriumäthylates an Benzalmalonsäurester, der Aethyloxybenzyl-α-natriummalonsäureester[2]),

$$C_6H_5.CH(OC_2H_5).CNa(COOR)_2,$$

mit Wasser, neben Natronlauge, den freien Ester, der selbst durch siedende Barytlösung ohne Spaltung verseift werden kann. Auch der Phtalyloxyäthylnatriummalonsäureester[3]) (aus Phtalylmalonsäureester und Natriumäthylat),

$$C_6H_4\begin{matrix} C(OC_2H_5).CNa(COOR)_2 \\ \diagdown\!\diagup O \\ CO \end{matrix},$$

ist gegen kalte concentrirte Natronlauge beständig.

Von den Verbindungen des Typus I, also den ungesättigten[4]), scheinen gerade die disubstituirten Methylenmalonsäuren wesentlich beständiger zu sein als die monosubstituirten. Benzalmalonsäure[5]),

---

[1]) Japp und Davidson, Journ. chem. soc. 67, 132 (1895).

[2]) C. Liebermann, diese Berichte 26, 1876 [1893] u. 27, 289 [1894].

[3]) J. Wislicenus, Ann. d. Chem. 242, 46 (1887).

[4]) Die beiden, leicht durch Basen spaltbaren Lactonester, der Phtalylmalonsäureester, $C_6H_4\begin{matrix} C(COOR)_2 \\ \diagdown\!\diagup O \\ CO \end{matrix}$ (J. Wislicenus, loc. cit. S. 30) und Succinylomalonsäureester, $\begin{matrix} CH_2.C \\ \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!\diagdown\!\diagup\!\!\begin{matrix} C(COOR)_2 \\ O \end{matrix}$, nehmen als Derivate ungesättigter β-Oxysäureester eine Sonderstellung ein.

[5]) Claisen und Crismer, Ann. d. Chem. 218, 133 (1883); Conrad, Berichte 14, 6 [1881].

$C_6H_5.CH:C(COOH)_2$, entsteht durch Verseifung ihres Esters mit Barytwasser, wird durch kalte wässrige Alkalien nur langsam gespalten und liefert mit alkoholischem Kali äthoxybenzylmalonsaures bezw. zimmtsaures Kalium. Die aliphatischen Säuren, z. B. Aethylidenmalonsäure [1], $CH_3.CH:C(COOH)_2$, zerfallen allerdings leichter durch verseifende Mittel als die aromatischen.

Im Gegensatze hierzu zeichnen sich die disubstituirten Methylenmalonsäuren durch grosse Beständigkeit aus. Desylenmalonsäure [2],

$$C_6H_5.C:C(COOH)_2$$
$$C_6H_5.CO$$

wird selbst durch siedende Natronlauge nicht gespalten. Ganz ebenso verhält sich die Isopropylenmalonsäure [3], $(CH_3)_2C:C(COOH)_2$, die durch Verseifung ihres Esters mit concentrirter wässriger Kalilauge gewonnen wird. Alkoholisches Kali und Natriumäthylat in Aether liefern Additionsproducte [4].

Aus den zuletzt angeführten Beispielen und aus meinen oben beschriebenen Beobachtungen ergiebt sich, dass zur Aufklärung der Wirkungsweise des Aethylates auf Gemische von Ketonen und Malonsäureester noch weitere Untersuchungen erforderlich sind.

Ich hoffe, diese Arbeiten demnächst wieder aufnehmen zu können, und werde dann später darüber berichten.

---

[1]) Komnenos, Ann. d. Chem. 218, 164 (1883).

[2]) Japp und Davidson, loc. cit.

[3]) Meyenberg, diese Berichte 28, 786 [1895].

[4]) Anmerkung: Eine gleiche Skala der Beständigkeit lässt sich für die analog constituirten Acetessigesterderivate aufstellen. Aethylidenacetessigester, $CH_3.CH:C<^{CO.CH_3}_{COOC_2H_5}$, wird durch Kalilauge schon in der Kälte verseift unter Entwickelung von Acetaldehyd (Claisen und Matthews, Ann. d. Chem. 218, 173 (1883). Benzalacetessigester, $C_6H_5.CH:C<^{CO.CH_3}_{COOC_2H_5}$, (ebenda) wurde erst durch siedende Alkalien theilweise in Benzaldehyd und Essigsäure gespalten. Phenanthroxylenacetessigester, $C_6H_4.C:C<^{CO.CH_3}_{COOC_2H_5}$ (mit $C_6H_4.CO$), entsteht sogar durch Condensation von Phenanthrenchinon mit Acetessigester bei Gegenwart von Alkalien. (Japp und Streatfield, diese Berichte 16, 276 [1883]).

303. Hans Stobbe und Otto Zeitschel: Beiträge zur Kenntniss der Triphenylacrylsäure und des Benzhydroläthers.

[Mittheilung aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 8. Mai 1901.)

Im Anschluss an die in der vorigen Abhandlung beschriebenen Versuche haben wir bereits vor sechs Jahren die Ketone auch auf andere Verbindungen mit »saurer Methylengruppe«, zuerst auf Phenylessigester, $C_6H_5.CH_2.COOC_2H_5$, und später auch auf Benzylcyanid, $C_6H_5.CH_2.CN$, einwirken lassen.

Wir beabsichtigten, auf diese Weise aus den primär entstehenden Estern oder Nitrilen

$$\begin{matrix} x \\ y \end{matrix}\!\!>\!C\!:\!C\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \qquad \text{oder} \qquad \begin{matrix} x \\ y \end{matrix}\!\!>\!C\!:\!C\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ CN \end{matrix}$$

diejenigen trisubstituirten Acrylsäuren zu gewinnen, die damals für Victor Meyers[1]) Arbeiten über »die Esterbildung aromatischer Säuren« von grossem Interesse waren.

Die Hoffnung, diese Säuren nach dem oben geschilderten Verfahren zu erhalten, durfte um so grösser sein, als Victor Meyer[2]) und mehrere Schüler Ernst von Meyer's[3]) nachgewiesen hatten, dass sich die aromatischen Aldehyde mit Benzylcyanid und Cyanessigester gerade bei Gegenwart von Natriumäthylat sehr leicht zu ungesättigten Verbindungen, z. B. zu den Nitrilen

$$C_6H_5.CH\!:\!C\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ CN \end{matrix} \qquad \text{und} \qquad C_6H_5.CH\!:\!C\!<\!\begin{matrix} COOR \\ CN \end{matrix}$$

condensiren lassen. —

Leider hatten aber unsere Versuche mit den Ketonen, für die wir in erster Linie das Benzophenon verwandten, nicht den gewünschten Erfolg. Vielmehr zeigte sich, dass erstens dieses Keton nach den unten angegebenen Bedingungen nicht mit Phenylessigester zu verbinden ist, und dass zweitens durch Einwirkung des Ketones auf Benzylcyanid hauptsächlich harzige Producte gebildet werden, aus denen nur geringe Mengen des erwarteten Triphenylacrylsäurenitrils isolirt werden konnten.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CO + CH_2\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ CN \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!:\!C\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ CN \end{matrix}. \quad —$$

[1]) Vergl. Georg Heyl u. Victor Meyer, diese Berichte 28, 2776 [1895]. — Hr. Professor Victor Meyer hatte mich im Mai 1895 gebeten, ihm kleine Proben dieser Präparate zur Verfügung zu stellen, falls es mir gelingen sollte, sie nach meinem Verfahren zu bereiten. (Stobbe).

[2]) Victor Meyer u. Howard V. Frost. Ann. d. Chem. 250, 124 u. 158 ff [1889].

[3]) T. T. Carrick, Journ. für prakt. Chem. 45, 500 [1892]; C. Bechert, ebenda 50, 1 [1894]; Riedel, ebenda 54, 533 [1896]. Vergl. dessen Versuche, das Desoxybenzoin mit Benzylcyanid und Cyanessigester zu condensiren.

Wir glauben aber trotzdem, doch in aller Kürze über unsere Versuche berichten zu dürfen, einerseits, weil Georg Heyl und Victor Meyer in ihrer bereits citirten Abhandlung (Seite 2784) angeben, dass sie dieses Nitril auf diesem Wege überhaupt nicht erhalten haben, und andererseits, weil wir hierbei neues Beweismaterial für die reducirenden Eigenschaften des Natriumäthylates gewonnen haben (vergl. die voranstehende Abhandlung).

Benzophenon und Phenylessigester.

(Bearbeitet von Hans Stobbe.)

Bei mehrtägiger Einwirkung trocknen Natriumäthylates (37.7 g) auf eine stark gekühlte, absolut ätherische Lösung des Benzophenons (100 g) und des Phenylessigesters (91 g) bildet sich ein brauner Salzschlamm (b). Dieser wird durch Filtriren und Auswaschen möglichst vom Aether (a) befreit und dann direct mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

a) Der Verdampfungsrückstand der ätherischen Flüssigkeiten ist ein rothgelbes Oel (95 g), welches beim Erhitzen unter gewöhnlichem Luftdruck zunächst Wasser abspaltet und dann zwischen 280° und 360° überdestillirt.

Man erhält, neben etwas öligem Vorlauf, Wasser und einem rothen harzigen Rückstand

1. 38 g hellgelbes Oel Sdp. 280—300°
2. 19 g » » » 300—320°
3. 20 g rothes » » 320—360°

Die erste Fraction enthält im Wesentlichen Benzophenon, welches sich allmählich in grossen schiefwinkeligen Krystallen ausscheidet. Schmp. 47—49° (aus 90-procentigem Alkohol).

Die zweite Fraction ist selbst nach fünfjährigem Stehen nicht erstarrt.

In der dritten Fraction (Sdp. 320—360°) bilden sich im Laufe mehrerer Monate grosse schiefwinkelige Krystalle. Schmp. 109—110° (aus Aether oder 95-procentigem Alkohol). Die Analysen dieser schwer verbrennbaren Substanz boten anfangs erhebliche Schwierigkeiten; die unten mitgetheilten, von denen die beiden ersten von Hrn. Alfred Lenzner, die beiden anderen von Hrn. Paul Wand ausgeführt wurden, zeigen aber deutlich, dass ihr die Formel des Benzhydroläthers, $C_{26}H_{28}O =$

$$(C_6H_5)_2CH.O.CH(C_6H_5)_2,$$

zukommt.

0.1984 g Sbst.: 0.6461 g CO_2, 0.1169 g H_2O. — 0.1914 g Sbst.: 0.6275 g CO_2, 0.1123 g H_2O. — 0.1512 g Sbst.: 0.4941 g CO_2, 0.0882 g H_2O. — 0.1468 g Sbst.: 0.4797 g CO_2, 0.0864 g H_2O.

$C_{26}H_{32}O$.	Ber. C 89.14,		H 6.29.
	Gef. » 88.81, 89.41, 89.12, 89.10,	»	6.55, 6.53, 6.50, 6.59.

Die erhaltenen Werthe harmoniren auf das Beste mit denjenigen, die Zagumenny[1]), R. Behrend[2]), Heinr. Klinger und Carl Lounes[3]) bei den Analysen derselben Verbindung gefunden haben. Sie liefern einen neuen Beweis für die zuerst von Linnemann[4]) aufgestellte Formel $C_{26}H_{22}O$.

Der von mir erhaltene Benzhydroläther löst sich, wie alle Verbindungen, welche das Radical $(C_6H_5)_2C(OH)$, enthalten, in wenig concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe; im Verlauf mehrerer Stunden scheidet sich ein rothbraunes Harz aus. Aus der anfangs röthlichen, später gelben Lösung des Aethers in 9 Thln. Eisessig und 1 Thl. conc. Schwefelsäure wurde durch Wasser ein Oel gefällt, das zum allergrössten Theile zwischen 290—296° destillirte und in der Vorlage zu schneeweissen, prismatischen Krystallen des Benzhydrolacetates, $(C_6H_5)_2CH.O.CO.CH_3$, erstarrte.

Der Benzhydroläther ist jedenfalls kein primäres Product der Reaction; vielmehr wird zuerst durch die Einwirkung des Natriumäthylates auf Benzophenon das Benzhydrol gebildet, welches dann beim Erhitzen zum Theil unter Wasserabspaltung den Aether bildet, zum anderen Theil entweder unverändert überdestillirt oder in andere Producte (Diphenylmethan, Benzophenon, Tetraphenyläthan) zerfällt[5]). Die obigen Destillationsproducte, besonders der zweiten Fraction, werden jedenfalls ein Gemenge dieser Verbindungen sein; ich habe sie nicht näher untersucht.

[1]) Ann. d. Chem. 184, 176 [1877]. [2]) Ann. d. Chem. 278, 362 [1894].

[3]) Diese Berichte 29, 2158 [1896].

[4]) Anmerkung: Linnemann (Ann. d. Chem. 133, 6 [1865]) hat 11 Analysen des durch Erhitzen des Benzhydrols gewonnenen Benzhydroläthers (Schmp. 111°) angegeben, von denen jedoch nur fünf befriedigende Zahlen für die Formel $C_{26}H_{22}O = (C_6H_5)_2CH.O.CH(C_6H_5)_2$ lieferten. W. Thörner und Th. Zincke (diese Berichte 11, 1398 [1878]) halten einen beim Schmelzen von Benzpinakon (gleiche Moleküle Benzhydrol und Benzophenon) entstehenden Körper (Schmp. 107—108°) für identisch mit dem Linnemann'schen Benzhydroläther; sie sind der Ansicht, dass ihm die um zwei Wasserstoffatome ärmere Formel $C_{26}H_{20}O$ zukäme, und dass er wegen seiner Ueberführbarkeit in ein Pinakolin die Constitution $(C_6H_5)_2C<\overset{}{\underset{O}{}}>C(C_6H_5)_2$ habe. Eine Entscheidung über diese Widersprüche blieb lange Zeit aus. Erst neuerdings haben die bereits genannten Forscher und besonders J. U. Nef (Ann. d. Chem. 298, 233 [1897]) durch sehr eingehende Untersuchungen die Formel des Linnemann'schen wahren Benzhydroläthers bestätigt, und ferner hat Klinger (loc. cit) nachgewiesen, dass dieser Aether und die Thörner-Zincke'sche Verbindung nicht identisch sein können.

[5]) J. U. Nef, Ann. d. Chem. 298, 231 [1897].

b) Bei der Zersetzung des Salzschlammes b resultirt zunächst ein rother, saurer Syrup, aus dem sich allmählich feine, dünne Nädelchen der Phenylessigsäure abscheiden. Sie werden abgesaugt und aus Petroläther, später aus Wasser umkrystallisirt. Man erhält in beiden Fällen lange, flache Prismen, die bei 78° schmelzen.

0.1800 g Sbst.: 0.4648 g CO_2, 0.0990 g H_2O.

$C_8H_8O_2$. Ber. C 70.59, H 5.88.
Gef. » 70.42, » 6.01.

Die syrupösen Filtrate sind sehr schwer und auch nur theilweise mit Wasserdämpfen zu verflüchtigen. Das Destillat enthält zur Hauptsache geringe Mengen Phenylessigsäure; der nicht flüchtige Antheil ist ein zähes, gelbes Harz. Andere Producte[1]) habe ich nicht isolirt.

Benzophenon und Benzylcyanid.

(Bearbeitet von Otto Zeitschel.)

Eine Mischung von 50 g Benzylcyanid, 67 g Benzophenon und 20 g Natriumäthylat erstarrt in einigen Wochen zu einer festen Krystallmasse.

Auf Zusatz von Essigsäure wird ein dunkelbraunes Oel abgeschieden, welches 4 Tage lang im Wasserdampfstrome erhitzt wurde.

[1]) J. Volhard (Ann. d. Chem. 296, 2 [1897]) hat durch kurzes Erwärmen des Phenylessigesters mit trocknem Natriumäthylat Diphenylacetessigester, $C_6H_5.CH_2.CO.CH(C_6H_5).COOC_2H_5$, erhalten (Ausbeute 66 pCt.). Otto Zeitschel (Dissertation, Leipzig 1897, S. 22) gewinnt den Ester aus den gleichen Ingredientien bei gewöhnlicher Temperatur (Ausbeute 50—60 pCt.). Es fiel mir auf, dass ich ihn unter meinen Reactionsproducten nicht aufgefunden hatte. Ich habe daher meinen Versuch in folgender Weise wiederholt, da es immerhin möglich war, dass die etwa vorhandene Natriumverbindung des Esters bei der Art der Verarbeitung zersetzt worden wäre. 8.2 g Phenylessigester, 50 g absoluter Aether, 9.1 g Benzophenon und 3.5 g alkoholfreies Natriumäthylat blieben vier Tage lang im Eiskochsalzgemisch und dann bei Zimmertemperatur unter sorgfältigem Abschluss der feuchten Luft stehen. Erst nach Verlauf eines Jahres habe ich zu dem Reactionsproduct, einer gelben, unter rother ätherischer Flüssigkeit befindlichen Salzmasse, verdünnte Schwefelsäure gegeben und dann die Aetherlösung zur Entfernung der Säuren mit Sodalösung geschüttelt. Ich erhielt 6 g rohe Phenylessigsäure, d. h. etwa 90 pCt. des angewandten Esters. Der in Soda unlösliche Theil enthielt die fast vollkommen mit Wasserdämpfen flüchtigen, indifferenten Substanzen: Diphenylacetessigester war nicht vorhanden, da die Oele beim Kochen mit Natronlauge keine Phenylessigsäure lieferten. Hieraus folgt, dass entweder das Lösungsmittel (der Aether) oder das Keton die Bildung des Esters verhindert hatten, oder dass seine etwa entstandene Natriumverbindung durch die längere Einwirkung des Natriumäthylates zersetzt worden ist. Vergl. W. Dieckmann (diese Berichte 33, 2670 [1900]) und die dortigen Citate.

a) Das Destillat enthielt neben den dünnen, farblosen Nädelchen des Benzhydrols ein hellgelbes Oel, in welchem sich im Laufe mehrerer Monate grosse Krystalle bildeten. Sie wurden von dem anhaftenden Oele getrennt und schmolzen nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus 90-procentigem Alkohol bei 110°. Die bei der Analyse gefundenen Werthe und ihre sonstigen Eigenschaften kennzeichnen diese Verbindung als Benzhydroläther.

0.2215 g Sbst.: 0.7210 g CO_2, 0.1368 g H_2O. — 0.2307 g Sbst.: 0.7493 g CO_2 0.1365 g H_2O.

$C_{26}H_{22}O$. Ber. C 89.14, H 6.29.
Gef. » 88.82, 88.58, » 6.86, 6.58.

In den öligen Filtraten dieses Aethers bilden sich bei längerem Verweilen im Kältegemisch von Neuem kurze Prismen, die ganz verschieden sind von denen der oben erwähnten Verbindung. Sie schmelzen nach einmaligem Umkrystallisiren aus Petroläther bei etwa 200° (vielleicht Tetraphenyläthan, Schmp. 209°).

Wiederum war also durch Reduction des Benzophenons das Benzhydrol gebildet worden.

Der Benzhydroläther ist voraussichtlich nicht in dem ursprünglichen Reactionsgemische vorhanden gewesen, sondern erst bei der Wasserdampfdestillation aus dem Benzhydrol entstanden[1]).

b) Die nicht mit Wasserdämpfen flüchtigen Bestandtheile des öligen Reactionsproductes erstarren beim Erkalten zu einem Krystallkuchen, aus dessen alkoholischer Lösung durch fractionirte Fällung mit Wasser meist wieder harzige Massen, jedoch auch geringe Mengen (ca. 1 g) des Triphenylacrylsäurenitrils[2]), $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)CN$ gewonnen werden. Gelbe Nadeln, Schmp. 165° (aus Alkohol). Sie lösen sich in mässig warmer, concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe.

[1]) Anmerkung: Ich habe reines Benzhydrol 4 Tage lang mit viel Wasser am Rückflusskühler gekocht, dann den grössten Theil des leicht flüchtigen Carbinols mit Wasserdämpfen überdestillirt und die Kolbenflüssigkeit ausgeäthert. Beim Umkrystallisiren des Extractrückstandes aus verdünntem Alkohol habe ich reichliche Mengen des schwer flüchtigen Benzhydroläthers gewonnen. Die Bildung eines Aethers beim Kochen eines Carbinols mit Wasser ist jedenfalls eine auffallende Reaction. Auch Friedel und Balsohn (Bull. de la soc. chimique 33, 341 [1880]) haben bei mehrstündigem Kochen des Diphenylbrommethans mit einem grossen Ueberschuss von Wasser, neben Benzhydrol, den Benzhydroläther nachgegewiesen. Stobbe.

[2]) Dieses Nitril ist fast gleichzeitig von Georg Heyl und Victor Meyer, diese Berichte 28, 2784 [1895] auf einem anderen Wege durch Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Benzylcyanid gewonnen worden.

0.1809 g Sbst.: 0.5912 g CO_2 0.0879 g H_2O. — 0.2200 g Sbst.: 10.7 ccm N (15°, 755.5 mm).

$C_{21}H_{15}N$. Ber. C 89.68, H 5.34, N 4.98.
Gef. » 89.13, » 5.28, » 5.66.

Die harzigen Massen werden mit 15-procentiger, alkoholischer Kalilauge verseift. Starke Ammoniakentwickelung deutet auf Anwesenheit von Nitrilen. Durch Einleiten von Wasserdämpfen wird der Alkohol entfernt und dann die entstandene, wässrig-alkalische Lösung ausgeäthert. Petroläther fällt aus diesen Extracten stickstoffhaltige Krystalle, die unscharf bei 220° schmelzen. Sie sind höchst wahrscheinlich das Amid der Triphenylacrylsäure (Schmp. 223°).

Beim Ansäuern der wässrigen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure fällt ein dunkles Product (14 g) aus, das dieselben Eigenschaften zeigt, wie das von G. Heyl und V. Meyer[1]) erhaltene Verseifungsproduct. Es ist nur theilweise in Ammoniumcarbonat löslich; die Lösung enthält Triphenylacrylsäure und Phenylessigsäure.

[1]) loc. cit.

Berichtigungen.

Jahrg. 34, Heft 5, S. 651, Z. 17 v. u. lies: »100 g« statt »200 g«.
» 34, » 8, » 1383, » 18 v. u. » »uncoagulirbarer« statt »coagulirbarer«.
Jahrg. 34, Heft 8, S. 1497, Z. 2 v. o. lies: »$C_4H_8O_8Na_2S_2$« statt »$C_9H_8O_8N_2S_2$«.
» 34, » 8, » 1518, » 4 v. u. » $CS<^{O.R}_{S.Na}$ statt $CS<^{O.R}_{O.Na}$.
» 34, » 8, » 1528, » 6 v. u. » »0.2 g Bernsteinsäure (gewogen als Silbersalz, das ...« statt »0.2 g Bernsteinsäure, Silbersalz, das ..«

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Sitzung vom 24. Juni 1901.

Vorsitzender: Hr. A. Pinner.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt hierauf mit, dass am 11. Juni ds. Js. im Alter von 32 Jahren das Mitglied der Gesellschaft, Hr.

Dr. Otakar Šulc,

Privatdocent an der Technischen Hochschule und Professor der Kunstgewerblichen Schule zu Prag — bekannt durch eine Reihe von Arbeiten auf dem Gebiet der physikalischen Chemie und der Zucker-Chemie — verschieden ist.

Die Versammelten erheben sich zu Ehren des Verstorbenen von ihren Sitzen.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen:

Hr. Acree, Salom. Jarley, Chicago;
» Sieber, Dr. Wilh., München;
» Siegel, Dr. Alb., Stuttgart;
» Hissink, Dr. J., Buitenzorg;
» Henry, Th., London;
» Golding, Ernest, » ;
» Langstein, Dr. med. Leo, Strassburg i. Els.;
» Hofman-La Roche, F., Basel;
» Thevenaz, Wilh., Freiburg;
» Lohmann, Dr. Jul., Düsseldorf;
Frl. Neumann, Dr. Elsa, Berlin;
Hr. Kalischer, Bruno, » ;
» Hoffmann, Konrad, Bern;
» Goldschmidt, Dr. Max, Würzburg;
Hr. Zumbusch, Ritter Dr. Leo von, Wien;
» Scarlat, Gheorghe, Berlin;
» Fussenegger, Dr. E., Dornbirn;
» Bauer, W., Erlangen;
» Kopp, W., » ;
» Schmidt, G., » ;
» Ulmer, Th., » ;
» Keller, Dr., Berlin;
» Wrede, R. A., » ;
» Ipsen, G., » ;
» Mosse, Dr. M., » ;
» Mayer, Dr. Paul, Karlsbad;
» Umber, Dr. F., Berlin;
» Aders, Rob., » ;
» Brüggemann, Fritz, » ;

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen:

Hr. Doht, Walter, Berlin N., Reinickendorferstr. 2 (durch A. Stock und F. Sachs);
» Shores, Dr. J. H., Mill Brow, Widnes, England (durch R. Anschütz und G. Schröter);
» Rosenthal, Oskar, Würzburg, Kürschnerhof 6 (durch J. Fränkel und J. Landau);

Hr. Backe, Paul,
» Renz, Karl,
» Wuth, Berthold,
Chem. Universitäts-Laboratorium Breslau (durch A. Ladenburg und M. Scholtz);

» Harzer, A.,
» Siede, E.,
» Scheunert, A.,
» Schwarz, R.,
Chem. Laborat. der Universität, Göttingen (durch O. Wallach und W. Manchot);

» Denk, Bruno, Karlstr. 29,
» Ebenhusen, Karl, Rottmannstr. 3 III,
» Lemke, Otto, Nymphenburgerstr. 31,
» Reuchlin, Eugen, Hirtenstr. 21 I,
München (durch R. Weinland und C. Mai);

» Eberhardt, Ernst, Hirschauerstr. 7,
» Feuchter, Heinr., Kelternstr. 31,
» Furrer, Friedr., Grabenstr. 15,
» Oechslen, Robert, Rappstr. 48,
» Letsche, Eugen, Bräuningstr. 3a,
» Issler, Gotthold, Kelternstr. 4,
» Ganghofer, Aug., Grabenstr. 31a,
» Musset, J. Alexander, Hölderlinstr. 73,
Tübingen (durch H. v. Pechmann und C. Bülow)

» Bolis, Dr. Aldo, Bergamo, Italien, St. Bernhardins 6 (durch L. Gabba und P. Silber);

» Hill, Dr. Adolf, Zürich IV, Eidgenöss. Chemiegebäude (durch H. Buss und R. Mascioni);

» Eckstein, Dr. O., Chem. Institut,
» Gressly, Alfred, rue du Conseil-général 16,
» Hermann, Georg, rue de Monthons 6,
» Kracht, Edwin, rondpoint de Plan-palais 1,
» Urech, Walter, rue St. Ours 3,
» Nuesch, P., Schaffhausen,
Genf (durch C. Gräbe und F. Kehrmann);

» Saager, Adolf, Stuttgart, Im Kaisemer 00,
» Solonina, Boris, Moskau, Techn. Hochsch. Deutsche Str.,
» Bühler, Emil, Zurzach (Aargau),
» Neil, Archibald A., Manchester, Hope House, Eules, Old road,
Frau Baland, Wera, Jenisseisk, Ost-Sibirien,
(durch C. Gräbe und F. Kehrmann);

Hr. Sack, L., Berlin N., Scharnhorststr. 34A II (durch R. Hagenbach und F. Sachs);
» Peter, Robert, Berlin N., Landsbergerstr. 36 (durch O. Diels und F. Sachs).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1084. A. W. Nanninga: Untersuchungen über die Bestandtheile des Theeblatts und die Veränderungen, welche diese Stoffe bei der Fabrikation erleiden. I. Theil, Batavia 1901 (Mededeelingen uit S. Land's Plantentuin XLVI).
1085. F. Seelheim: Aether, Körper und Schwere, Verlag von W. Eisendrath, Amsterdam.
1086. Bericht über die XXI. ordentliche Haupt-Versammlung des Vereins deutscher Fabriken feuerfester Producte, Berlin 1901.

Der Vorsitzende: A. Pinner. Der Schriftführer: C. Schotten.

Mittheilungen.

304. Wilhelm Traube und Erich Lehmann: Ueber das Verhalten der Alkylenoxyde zu Malonester und Acetessigester.

(Aus der chem. Abtheilung des pharmakologischen Instituts zu Berlin.)

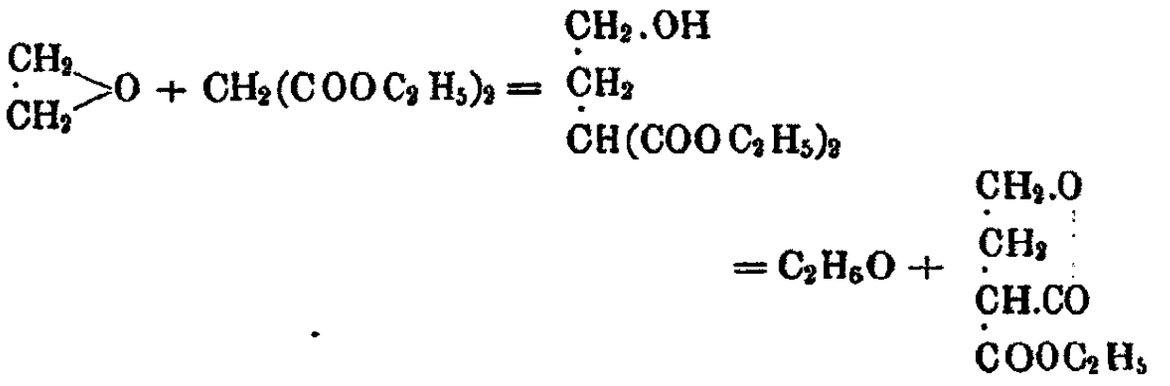
[Vorgetragen in der Sitzung am 10. Juni von Hrn. W. Traube.]

Aethylenoxyd wirkt, wie wir schon vor längerer Zeit[1]) mittheilten, energisch auf Natrium-Malonester ein, indem ein in Alkohol schwer lösliches Natriumsalz sich bildet. Säuren scheiden aus diesem letzteren ein fast farbloses Oel ab, welches man ohne Schwierigkeit durch wiederholte fractionirte Destillation unter vermindertem Druck reinigen kann, und welches die Zusammensetzung $C_7H_{10}O_4$ besitzt. Die neue Substanz ist also aus Aethylenoxyd und Malonester unter Austritt eines Moleküls Alkohol entstanden.

Man kann annehmen, dass beide Verbindungen sich zunächst aneinanderlagern, unter Bildung des Oxäthylmalonesters, und dass

[1]) Diese Berichte 32, 720 [1899].

dann Alkohol abgespalten und ein Lacton gebildet wird entsprechend folgender Gleichung:



Die Verbindung ist hiernach der Aethylester der von Fittig und Röder[1]) aus der Bromäthylmalonsäure dargestellten Carbobutyrolactonsäure.

Ammoniak wirkt schon in der Kälte auf den Lactonester ein und verwandelt ihn in das von uns bereits in unserer ersten Mittheilung über den vorliegenden Gegenstand beschriebene Diamid der Oxäthylmalonsäure, $CH_2(OH).CH_2(CO.NH_2)_2$[2]).

Durch Behandeln dieses letzteren mit der berechneten Menge Natronlauge wurde das Natriumsalz und aus diesem durch Fällen mit Silbernitrat das Silbersalz der Oxäthylmalonsäure gewonnen.

Fittig und Röder erhielten schon früher die Salze dieser Säure aus der Carbobutyrolactonsäure selbst.

Nachdem es durch den eben beschriebenen Versuch wahrscheinlich geworden war, dass Methylenverbindungen mit Alkylenoxyden in eigenthümlicher Weise zu reagiren im Stande seien, haben wir an Stelle des Aethylenoxyds auch das Epichlorhydrin zu unsern Versuchen benutzt und die Einwirkung desselben auf Acetessigester und Malonester untersucht.

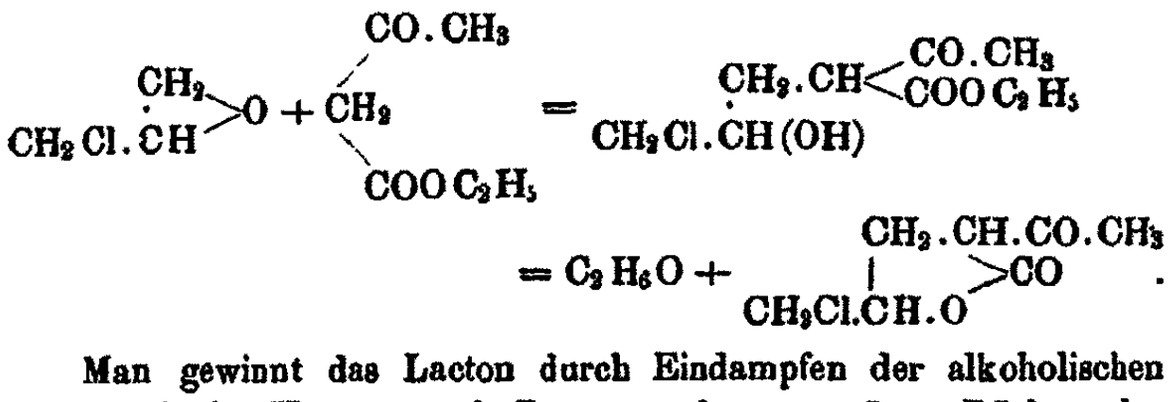
Bringt man Epichlorhydrin in molekularem Verhältnis zu einer nicht zu verdünnten, klaren, alkoholischen Auflösung von Natrium-Acetessigester, so fängt schon nach kurzer Zeit die Flüssigkeit an, sich freiwillig zu erwärmen. Schliesslich geräth der Alkohol ins Sieden, und es scheidet sich mehr oder weniger Chlornatrium aus.

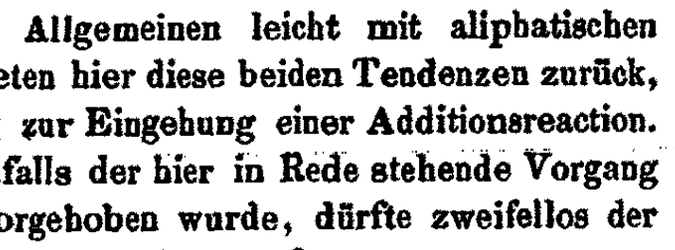
Lässt man die Lösung jedoch sich nicht bis zum Siedepunkte des Alkohols erhitzen, sondern nur bis etwa 50°, so bleibt sie völlig klar, und die Vereinigung des Natrium-Acetessigesters mit dem Epichlorhydrin erfolgt, ohne dass Natriumchlorid sich bildet.

Die Reaction ist die gleiche wie die oben beschriebene zwischen Aethylenoxyd und Malonester; es wird Alkohol abgespalten und ein Lacton, das Acetyl-chlor-γ-valerolacton gebildet, wobei als

[1]) Ann. d. Chem. 227, 19. [2]) Diese Berichte 32, 721 [1899].

Zwischenproduct die Entstehung des γ-Chlor-β-oxy-propyl-Acetessigesters anzunehmen ist:





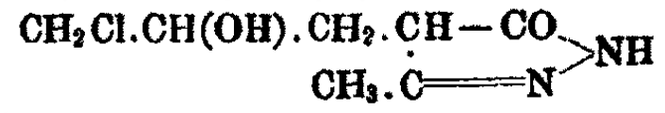
Man gewinnt das Lacton durch Eindampfen der alkoholischen Flüssigkeit im Vacuum und Zersetzen des syrupösen Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure als ein schweres, bei stark vermindertem Druck unzersetzt siedendes Liquidum.

Die Entstehung des Acetyl-chlor-valerolactons aus Epichlorhydrin und Acetessigester steht in Uebereinstimmung mit den von M. Haller[1]) beim Studium der Einwirkung des Epichlorhydrins auf Benzoylessigester gewonnenen Resultaten. Haller, der gleichzeitig mit uns das Verhalten des Epichlorhydrins zu Methylenverbindungen untersuchte, fand, dass dieses Alkylenoxyd auf Benzoylessigester unter Bildung des krystallisirenden, dem obigen Acetyl-chlor-valerolacton entsprechenden Benzoyl-chlor-valerolactons reagirt.

Das Verhalten des Epichlorhydrins bei diesen Reactionen und der gleich weiterhin zu erwähnenden zwischen Epichlorhydrin und Natrium-Malonester erscheint auffallend.

Während sonst das Chlor des Epichlorhydrins sehr leicht durch organische Radicale ersetzbar ist und andererseits die Natriumsalze der Methylenverbindungen im Allgemeinen leicht mit aliphatischen Chlorverbindungen reagiren, treten hier diese beiden Tendenzen zurück, und es überwiegt die Neigung zur Eingehung einer Additionsreaction. Denn als eine solche ist jedenfalls der hier in Rede stehende Vorgang aufzufassen. Wie schon hervorgehoben wurde, dürfte zweifellos der Bildung der Lactone stets diejenige eines γ-Oxysäureesters vorangehen, so dass sich die Reaction als die Wanderung eines Methylenwasserstoffatoms an das Brückensauerstoffatom des Alkylenoxyds darstellt, unter gleichzeitiger Kohlenstoffsynthese.

Das Acetyl-chlor-valerolacton liefert beim Behandeln mit Ammoniak kein krystallisirendes Amid, wohl aber bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat einen gut charakterisirten Körper, der als Pyrazolonderivat, als γ-Chlor-β-oxy-propyl-Methyl-Pyrazolon,



aufzufassen ist.

[1]) Bulletin de la société chim. (3) 21 S. 564 [1899].

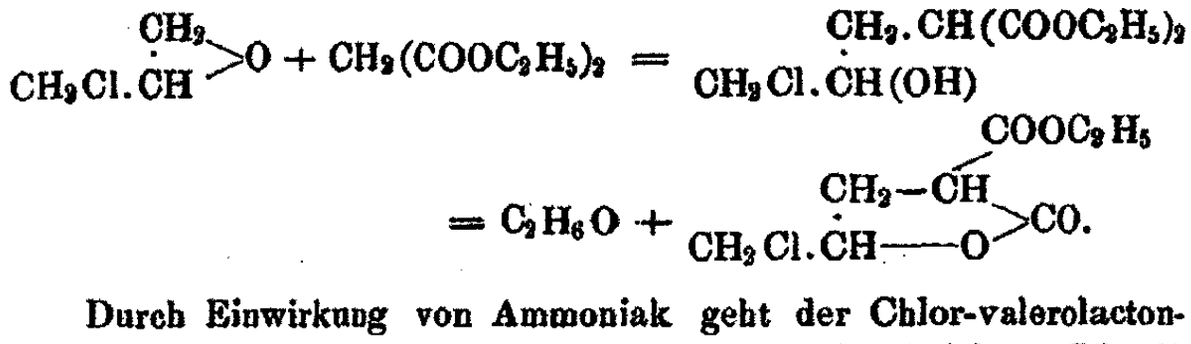
Behandelt man das Acetyl-chlor-valerolacton mit Alkalien, am besten mit Pottaschelösung, in der Wärme, so wird nicht nur das Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht, sondern es erfolgt gleichzeitig Sprengung des Lactonringes und die Ketonspaltung der hierbei intermediär gebildeten Dioxypropyl-acetessigsäure. Es resultirt ein Dioxyketon, das γ,δ-Dioxy-butyl-Methyl-Keton, $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.CH_2.CO.CH_3$, als ein mit Wasser mischbarer, in Aether schwer löslicher Syrup, der unter vermindertem Druck unzersetzt siedet.

Der Körper fixirt als Dihydroxylverbindung zwei Moleküle Phenylcyanat unter Bildung eines gut krystallisirenden Phenylcarbaminsäureesters.

Natriumamalgam wirkt auf das Keton ein und führt es in den zugehörigen dreiwerthigen Alkohol über, welcher ebenfalls unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig ist.

Wir haben weiter die Einwirkung des Epichlorhydrins auf Natrium-Methyl- und Natrium-Aethyl-Acetessigester untersucht, welche, wie gefunden wurde, unter Abscheidung alles im Epichlorhydrin enthaltenen Chlors als Natriumchlorid erfolgt. Dieser Verlauf der Reaction kann nicht auffallen, auch wenn man annimmt, dass dieselbe in Analogie der zwischen Epichlorhydrin und Natrium-Acetessigester stattfindenden zunächst zum Acetyl-chlor-Methyl- resp. -Aethyl-Valerolacton führt. In diesem Falle müsste nämlich, da nunmehr beide Wasserstoffatome der Methylengruppe des Acetessigesters durch organische Reste ersetzt sind, Natriumäthylat entstehen, welches leicht weiter auf das Chlor des Lactons unter Abscheidung von Natriumchlorid und Einführung der Aethoxylgruppe an Stelle des Halogens einwirken könnte. Die von den fraglichen Reactionsproducten ausgeführten Analysen stimmen jedoch, was den Wasserstoff anbetrifft, nicht ganz scharf mit den von der Theorie für die Formeln eines Acetyl-äthoxy-Methyl- bezw. -Aethyl-Valerolactons geforderten Werthen überein, so dass deren Existenz noch nicht völlig sicher gestellt erscheint.

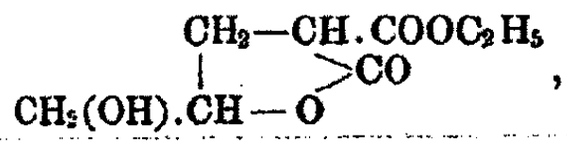
Die Einwirkung des Epichlorhydrins auf den Natrium-Malonester erfolgt wieder, falls man nur die Temperatur der alkoholischen Lösung nicht zu hoch steigen lässt, ohne dass Chlornatrium sich bildet. Es entsteht vielmehr ein in kaltem Alkohol schwer lösliches, chlorhaltiges Natriumsalz der Zusammensetzung $C_8H_{10}O_4ClNa$. Säuren setzen aus diesem ein farbloses im Vacuum unzersetzt siedendes Oel, den Chlor-γ-valerolacton-carbonester, $C_8H_{11}O_4Cl$, in Freiheit. Die Reaction zwischen Epichlorhydrin und Malonester erfolgt also, ganz entsprechend der zwischen Malonester und Aethylenoxyd sich abspielenden, unter Alkoholabspaltung, indem als Zwischenproduct wahrscheinlich der γ-Chlor-β-oxy-propyl-Malonester entsteht:



Durch Einwirkung von Ammoniak geht der Chlor-valerolacton-carbonester in das von uns schon früher kurz beschriebene Diamid der γ-Chlor-β-oxy-propyl-malonsäure über, während durch Hydrazinhydrat lediglich der Lactonring aufgespalten und das Monohydrazid des γ-Chlor-β-oxy-propyl-Malonesters gebildet wird.

Chlor führt den Lactonester in den schön krystallisirenden Dichlor-valerolacton-carbonester über. Auch Brom wirkt auf den Ersteren substituirend ein, es bildet sich der ölige Chlor-brom-valerolacton-carbonester. Bei der Entstehung dieser letzteren Producte ist anzunehmen, dass das Halogen an das schon mit Chlor verbundene Kohlenstoffatom des Lactonesters tritt.

Erwärmt man den Chlor-valerolacton-carbonester mit genau drei Mol.-Gew. Natriumhydroxyd in verdünnter wässriger Lösung, so wird er allmählich gelöst, und man erhält durch Eindampfen der Lösung einen Rückstand, der neben der alles Chlor des ursprünglichen Esters enthaltenden Menge Chlornatrium ein anderes, vom Kochsalz nicht zu trennendes Natriumsalz enthält. Es wurde nun das Gemenge der Natriumsalze in absoluten Alkohol gebracht und dieser mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Hierdurch wurde alles Natrium in das in Alkohol unlösliche Chlornatrium verwandelt, während die vorher an Natrium gebundene organische Säure in den Alkohol ging und dort weiter verändert wurde. Man erhielt durch Eindampfen der vom Kochsalz getrennten Lösung und nach Entfernung der letzten Spuren Salzsäure einen dicken, farblosen Syrup, der sich als völlig frei von Chlor erwies, und der sich beim Destilliren selbst unter stark vermindertem Druck zersetzte. Die an dem Körper direct ausgeführten Analysen stimmten unter einander überein und ergaben, dass in dem Körper der Oxy-valerolacton-carbonester,



vorliegt.

Seine Entstehung aus dem chlorhaltigen Körper ist einfach zu deuten. Es entsteht zunächst aus diesem beim Behandeln mit Alkali neben Chlornatrium das Dinatriumsalz der β,γ-Dioxy-propyl-malonsäure und durch Einwirkung der alkoholischen Salzsäure aus dem letzteren das Oxylacton, indem die eine Carboxylgruppe verestert

wird und die andere mit der in γ-Stellung befindlichen Hydroxylgruppe unter Lactonbildung reagirt.

Lässt man auf das Oxylacton alkoholisches Ammoniak einwirken, so entsteht, wie auch aus den übrigen hier erwähnten Lactoncarbonestern, ein gut krystallisirendes Diamid einer substituirten Malonsäure, hier der β,γ-Dioxy-propyl-Malonsäure, $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.CH.(CO.NH_2)_2$.

Carbobutyrolactonsäureester.

10 g Natrium werden in soviel absolutem Alkohol gelöst, dass auch in der Kälte keine Ausscheidung von Natriumäthylat stattfindet, und zu der Lösung 72 g Malonester zugefügt. Das Gemisch wird gekühlt, bis sich der Natriummalonester vollkommen ausgeschieden hat, und dann 20 g Aethylenoxyd, das etwa in der dreifachen Menge Alkohol gelöst ist, langsam und unter Umschütteln dazu gebracht. Nach wenigen Minuten tritt lebhafte Erwärmung ein. Erhält man durch Kühlen die Temperatur auf 40—50°, so geht der Natriummalonester allmählich in Lösung und es scheidet sich an seiner Stelle nach einiger Zeit ein neuer Körper ab, das Natriumsalz des Carbobutyrolactonsäureesters. Bei nicht genügender Kühlung führt die Reaction bis zum Sieden des Alkohols, wobei die Bildung von Nebenproducten eintritt.

Beim Einhalten der angegebenen Versuchsbedingungen scheidet sich die Hauptmenge des Natriumsalzes in weissen Blättchen aus. Ein Theil bleibt jedoch im Alkohol gelöst und kann nach dem Abfiltriren der Hauptmenge durch Eindampfen des Filtrates im Vakuum gewonnen werden. Das zuerst ausgefallene Salz gab, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2009 g Sbst.: 0.0793 g Na_2SO_4.

$C_7H_9O_4Na$. Ber. Na 12.78. Gef. Na 12.79.

Zur Darstellung des Carbobutyrolactonesters wird das im Verlaufe der Reaction abgeschiedene Natriumsalz zusammen mit dem nach dem Eindampfen des Filtrates erhaltenen Rückstand durch einen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es scheidet sich hierbei ein in der Säure untersinkendes Oel ab, welches ausgeäthert und nach dem Verdampfen des Aethers im Vacuum fractionirt wird. Nach dem Fractioniren ist es farb- und geruchlos und verändert sich, wenn es vollkommen rein war, auch bei längerem Stehen nicht.

Der Siedepunkt des reinen Esters liegt unter 25 mm Druck bei 175°.

0.1720 g Sbst: 0.3352 g CO_2, 0.1022 g H_2O.

$C_7H_{10}O_4$. Ber. C 53.16, H 6.33.
Gef. » 53.15, » 6.60.

Beim Versetzen des Esters mit einem grossen Ueberschuss alkoholischen Ammoniaks erstarrt das Gemisch nach einiger Zeit zu einem Brei farbloser Nadeln, dem von uns früher schon beschriebenen Diamid der Oxäthylmalonsäure.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde das Amid in der für zwei Moleküle berechneten Menge wässrigen Natriumhydrats gelöst und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft. Das zurückbleibende Natriumsalz wurde darauf mit Wasser aufgenommen und aus der Lösung das Silbersalz mit Silbernitratlösung gefällt. Für die Analyse wurde es aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0.1590 g Sbst.: 0.0969 g CO_2, 0.0286 g H_2O. — 0.1304 g Sbst.: 0.0772 g Ag.

$C_5H_6O_5Ag_2$. Ber. C 16.58, H 1.66, Ag 59.66.
Gef. » 16.62, » 2.00, » 59.21.

Chlor-γ-valerolacton-carbonester.

Die Einwirkung von Epichlorhydrin auf Malonester geht genau in derselben Weise vor sich, wie die des Aethylenoxydes. Es wurden wieder äquimolekulare Mengen Natriummalonester, in Alkohol suspendirt, und Epichlorhydrin, in Alkohol gelöst, zusammengebracht. Die Reaction ist noch heftiger als beim Aethylenoxyd und muss durch Kühlen gemildert werden, da sonst eine theilweise Abspaltung von Chlornatrium stattfindet.

Die besten Ausbeuten wurden auch hier wieder erhalten, wenn eine Temperatur von ca. 50° nicht überschritten wurde. Nachdem bei der Reaction der Natriummalonester in Lösung gegangen ist, erstarrt beim Erkalten die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von weissen Blättchen, die aus dem Natriumsalze des Chlorvalerolactoncarbonesters bestehen.

Das getrocknete und aus absolutem Alkohol umkrystallisirte Salz schmilzt bei 172° unter Zersetzung.

0.1798 g Sbst.: 0.0552 g Na_2SO_4. — 0.1571 g Sbst.: 0.1003 g AgCl.

$C_8H_{10}O_4NaCl$. Ber. Na 10.07, Cl 15.50.
Gef. » 9.95, » 15.76.

Der freie Ester wurde durch Eintragen des von der Mutterlauge befreiten Natriumsalzes in einen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Man verwendet hierzu entweder das Natriumsalz, welches bei der Reaction direct auskrystallisirt, oder aber, man dampft nach Ablauf der Reaction die ganze Masse im Vacuum ein und zersetzt den Rückstand. Der hierbei frei werdende Lactonester wird mit Aether aufgenommen und bleibt nach dem Verdunsten desselben als kaum gefärbtes, schwach riechendes Liquidum zurück, dessen Hauptmenge unter einem Druck von 12 mm bei 180—182° übergeht.

Zur Gewinnung analysenreinen Materials erwies sich zweimaliges Fractioniren nöthig, wobei die bei 181° destillirende Fraction auf-

gefangen wurde. Für die Darstellung der im Folgenden beschriebenen Derivate genügte das einmal destillirte Product.

Die Ausbeute an letzterem betrug 65 g aus 100 g Malonester und 58 g Epichlorhydrin, was ungefähr 50 pCt. der theoretisch möglichen entspricht. Das specifische Gewicht des reinen Esters beträgt 1.274 bei 15°.

0.2938 g Sbst.: 0.5027 g CO_2, 0.1455 g H_2O. — 0.1958 g Sbst: 0.3338 g CO_2, 0.0959 g H_2O. — 0.1864 g Sbst.: 0.1279 g AgCl.

$C_8H_{11}O_4Cl$. Ber. C 46.51, H 5.33, Cl 17.15.
Gef. » 46.66, 46.50, » 5.50, 5.44, » 16.94.

Ueber das aus dem Ester bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak entstehende, bei 117—118° schmelzende Diamid der γ-Chlor-β-oxy-propyl-Malonsäure haben wir schon früher berichtet.

Der Hydrazidoester entsteht aus dem Chlor-valerolacton-carbonester durch Behandeln mit Hydrazinhydrat. Man verwendet ungefähr drei Molekulargewichte desselben auf ein Molekulargewicht des Lactonesters. Das Gemenge beider Substanzen erstarrt nach mehrstündigem Stehen zu einer festen Masse nadelförmiger Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 129° schmelzen.

0.1573 g Sbst.: 0.2317 g CO_2, 0.0892 g H_2O. — 0.1134 g Sbst.: 11.2 ccm N (16°, 762 mm). — 0.1853 g Sbst.: 0.1138 g AgCl.

$C_8H_{15}O_4N_2Cl$. Ber. C 40.26, H 6.29, N 11.74, Cl 14.85.
Gef. » 40.17, » 6.30, » 11.55, » 15.16.

Oxy-γ-valerolacton-carbonester.

Da das Chloratom sich nicht direct aus dem Chlor-valerolacton-carbonester herausschaffen liess, ohne dass gleichzeitig eine theilweise Verseifung der Carboxäthylgruppe stattfand, wurde derselbe zuerst vollkommen verseift und dann wieder esterificirt. Zu diesem Zwecke wurde er mit drei Molekülen alkoholischer Natronlauge versetzt, wobei unter freiwilliger Erwärmung ein weisses Salz ausfiel. Die Flüssigkeit wurde nun mit soviel Wasser vermischt, bis jenes wieder in Lösung gegangen war und darauf etwa zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht.

Die Lösung wurde dann auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit alkoholischer Salzsäure versetzt und einige Minuten unter Umrühren erwärmt. Es scheidet sich hierbei pulverförmiges Chlornatrium aus, während die gleichzeitig entstandene organische Säure in den Alkohol übergeht. Das Chlornatrium wird schliesslich abfiltrirt, das Filtrat zur Esterificirung der gelösten Säure in der Kälte mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und 24 Stunden stehen gelassen. Nach mehrmaligem Eindampfen unter Erneuerung des

Alkohols bis zur vollkommenen Entfernung der Salzsäure bleibt schliesslich ein gelbliches Oel zurück, das sich beim Destilliren im Vacuum ungefähr bei 200° zersetzt. Es wird deshalb durch Lösen in Alkohol, Aufkochen mit Thierkohle, Abfiltriren, Eindampfen und Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk gereinigt. Man erhält so einen fast farblosen, geruchlosen, säuerlich-bitter schmeckenden, zähflüssigen Syrup.

Zu den nachstehenden beiden Analysen wurden zwei von verschiedenen Darstellungen herrührende Präparate verwendet.

0.1722 g Sbst.: 0.3200 g CO_2, 0.1057 g H_2O. — 0.2291 g Sbst.: 0.4263 g CO_2, 0.1344 g H_2O.

$C_8H_{12}O_5$. Ber. C 51.06, H 6.39.
Gef. » 50.68, 50.75, » 6.82, 6.51.

Durch Behandeln des Oxy-γ-valerolactoncarbonesters mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte entsteht das Diamid der Dioxypropylmalonsäure, das zum Theil direct, zum Theil beim Verdunsten des Alkohols im Vacuum auskrystallisirt. Es lässt sich umkrystallisiren, indem man es mit absolutem Alkohol erhitzt und dann Wasser gerade bis zur Lösung zufügt. Beim darauf folgenden Erkalten scheidet es sich in Krystallen aus, deren Schmelzpunkt bei 140.5° liegt.

0.2051 g Sbst.: 0.3060 g CO_2, 0.1233 g H_2O. — 0.1702 g Sbst.: 23.8 ccm N (18°, 754.5 mm).

$C_6H_{12}O_4N_2$. Ber. C 40.91, H 6.82, N 15.91.
Gef. » 40.69, » 6.68, » 16.03.

Leitet man Chlor in den Chlorvalerolactoncarbonester ein, so färbt er sich durch gelöstes Halogen gelbgrün. Erst nach einiger Zeit tritt Entfärbung und Entwickelung von Salzsäuredämpfen ein. Man leitet so lange Chlor ein, bis etwa ein Mol.-Gew. desselben von der Flüssigkeit aufgenommen ist und giesst dann die Flüssigkeit in Wasser.

Das mit dem Wasser sich nicht mischende Reactionsproduct wird mit Aether aufgenommen, die ätherische Schicht mehrmals mit ganz schwach alkalischem Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Nach dem Verdunsten des Aethers erstarrt der Rückstand theilweise zu langen Krystallnadeln, welche von dem anhaftenden Oel befreit und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält sie so völlig farblos vom Schmp. 55°.

0.1748 g Sbst.: 0.2568 g CO_2, 0.0674 g H_2O. — 0.2018 g Sbst.: 0.2441 g AgCl.

$C_8H_{10}O_4Cl_2$. Ber. C 39.83, H 4.15, Cl 29.46.
Gef. » 40.06, » 4.28, » 29.90.

Das von den Krystallen getrennte Oel ging unter 12 mm Druck bei 193° unzersetzt über. Es dürfte ein Isomeres des krystallisirten Productes sein.

Bringt man Brom in molekularem Verhältniss zum Chlorvalerolactoncarbonester, so findet zunächst ebenfalls keine Einwirkung statt, bis plötzlich die Reaction unter stürmischer Bromwasserstoffentwickelung einsetzt. Man erhitzt schliesslich die Flüssigkeit unter Durchleiten von getrocknetem Kohlendioxyd auf 120°, bis aller Bromwasserstoff und etwa vorhandenes überschüssiges Brom entfernt ist und giesst sie dann in Wasser.

Das mehrere Male mit Wasser gewaschene und dann über Chlorcalcium getrocknete Oel destillirt bei einem Druck von 12 mm fast vollständig bei 180° über.

0.2012 g Sbst.: 0.2514 g CO_2, 0.0687 g H_2O.

$C_8H_{10}O_4ClBr$. Ber. C 33.63, H 3.50.
Gef. » 34.08, » 3.78.

0.1945 g des Körpers gaben ausserdem 0.2263 g eines Gemenges von Chlor- und Bromsilber, während der Theorie nach 0.2258 g hätten erhalten werden müssen.

Acetyl-chlor-γ-valerolacton.

Beim Zufügen des mit Alkohol verdünnten Epichlorhydrins zu einer alkoholischen Lösung des Natriumacetessigesters tritt die Reaction noch schneller und energischer ein, als bei den oben beschriebenen Versuchen, bei denen ein Theil der Reactionswärme zuerst zum Lösen des im Alkohol suspendirten Natriummalonesters verbraucht wurde, während der Natriumacetessigester wegen seiner grösseren Löslichkeit von vornherein in alkoholischer Lösung zur Verwendung kommen konnte. Bei richtig geleitetem Versuche tritt auch hier während des Verlaufs der Reaction keine Ausscheidung von Chlornatrium ein, während, wenn in ihrem Verlaufe nicht genügend gekühlt wird und die Temperatur über ca. 50° steigt, eine mehr oder weniger erhebliche Chlornatriumabscheidung stattfindet.

Die schliesslich erhaltene Lösung wird im Vacuum eingedampft und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Das hierbei sich ausscheidende Oel sinkt zu Boden und kann, wenn die Operation in einem Scheidetrichter vorgenommen wurde, direct abgelassen werden. Seine Menge beträgt etwa 80 pCt. vom Gewicht des angewandten Acetessigesters.

Das Oel wird durch Erhitzen auf 100° getrocknet und sodann unter vermindertem Druck fraktionirt. Es geht unter 12 mm Druck fast vollständig innerhalb weniger Grade über. Zur völligen Reindarstellung genügt eine zweite Destillation, wobei man die unter einem Druck von 12 mm bei 163° übergehende Flüssigkeit auffängt.

0.2244 g Sbst.: 0.3899 g CO_2, 0.1093 g H_2O. — 0.1320 g Sbst.: 0.2313 g CO_2, 0.0719 g H_2O. — 0.1807 g Sbst.: 0.1434 g AgCl. — 0.1811 g Sbst.: 0.1429 g AgCl.

$C_7H_9O_3Cl$. Ber. C 47.62, H 5.16, Cl 20.06.
Gef. » 47.39, 47.79, » 5.41, 6.05, » 19.63, 19.48.

γ-Chlor-β-oxy-propyl-Methyl-Pyrazolon.

Der reine Ester wird ebenso, wie vorhin bei dem Malonesterderivat beschrieben, mit ungefähr dem dreifachen der berechneten Menge Hydrazinhydrat versetzt.

Nach mehrstündigem Stehen scheiden sich beim Verdunsten des Alkohols im Vacuum Krystalle ab, die, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, Nädelchen bilden und bei 150.5° schmelzen.

0.1731 g Sbst.: 0.2803 g CO_2, 0.0916 g H_2O. — 0.1669 g Sbst: 20.60 ccm N. (14°, 768.0 mm). — 0.1609 g Sbst.: 0.1225 g AgCl.

$C_7H_{11}O_2N_2Cl$. Ber. C 44.11, H 5.78, N 14.71, Cl 18.60.
Gef. » 44.16, » 5.88, » 14.66, » 18.79.

γ-δ-Dioxybutyl-Methyl-Keton.

Zur Ueberführung in das Dioxy-butyl-Methyl-Keton wurde ein Molekül Acetyl-chlor-valerolacton mit einem halben Molekulargewicht trocknen Kaliumcarbonats in wässriger Lösung erwärmt.

Das zuerst in der Kaliumcarbonatlösung suspendirte Oel geht beim Kochen unter starker Gasentwickelung in Lösung. Die wässrige Lösung wird eingedampft und das zurückbleibende Oel aus dem entstandenen Kaliumchlorid mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nachdessen Verdampfen bleibt ein gelblicher, dicker, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbarer Syrup, der beim Fraktioniren unter 20 mm Druck bei 189—190° farblos und geruchlos übergeht.

Mit Alkohol ist der Körper ebenfalls mischbar, aber nicht mit Aether, der ihn ziemlich schwer löst. Leichter wird das Keton von Chloroform aufgenommen.

0.1962 g Sbst.: 0.3937 g CO_2, 0.1588 g H_2O.

$C_6H_{12}O_3$. Ber. C 54.54, H 9.09.
Gef. » 54.72, » 8.99.

Um die Anzahl der Hydroxylgruppen des Körpers genau festzustellen, haben wir ihn mit einem grossen Ueberschuss von Phenylcyanat etwa eine Stunde lang bei Abschluss der Luftfeuchtigkeit auf 100° erwärmt.

Die beiden anfangs getrennten Flüssigkeiten mischten sich allmählich, und es schieden sich nach dem Erkalten Nädelchen aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 136° schmolzen.

0.1322 g Sbst.: 0.3128 g CO_2, 0.0723 g H_2O. — 0.1712 g Sbst.: 0.4084 g CO_2, 0.0979 g H_2O. — 0.1806 g Sbst.: 11.65 ccm N (11.0°, 742 mm).

$C_{20}H_{22}N_2O_5$. Ber. C 64.86, H 5.95, N 7.57.
Gef. » 64.54, 65.06, » 6.08, 6.35, » 7.52.

Die Analyse zeigt, dass zwei Moleküle Phenylcyanat in das Molekül des Ketons eingetreten sind.

Das γ-δ-Dioxybutyl-Methyl-Keton lässt sich in wässriger wie in Chloroformlösung chloriren, und zwar nimmt es in wässriger Lösung im Maximum zwei Atome Chlor auf. Auch Bromsubstitutionsproducte lassen sich gewinnen, doch konnten alle diese halogenhaltigen Körper nicht rein erhalten werden, da sie einerseits nicht krystallisiren, andererseits nicht unzersetzt destillirbar sind.

Zur Ueberführung in das 1.2.5-Hexantriol wurden 10 g des Dioxybutyl-Methyl-Ketons in etwa 80 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung mit einem Ueberschuss $2^1/_2$ procentigen Natriumamalgams geschüttelt. Die Flüssigkeit wurde sodann vom Quecksilber getrennt, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und vorsichtig eingedampft. Das hierbei verbleibende Natriumsulfat wurde mit absolutem Alkohol ausgelaugt, und das nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibende dicke Liquidum, dessen Gewicht ebensoviel betrug als dasjenige des zum Versuche verwendeten Dioxyketons, unter vermindertem Druck fractionirt.

Die Hauptmenge ging unter 12 mm Druck bei 178° völlig unzersetzt über.

0.2042 g Sbst.: 0.4019 g CO_2, 0.1859 g H_2O.

$C_9H_{14}O_3$. Ber. C 53.73, H 10.44.
Gef. » 53.68, » 10.12.

Der neue dreiwerthige Alkohol ist bei gewöhnlicher Temperatur ein dicker Syrup, der süss schmeckt und beim Erwärmen dünnflüssiger wird. Er ist mit Wasser mischbar.

Ueber die Einwirkung des Epichlorhydrins auf Natrium-Methylacetessigester und Natrium-Aethylacetessigester.

Bringt man ein Molekulargewicht Epichlorhydrin zu einer alkoholischen Auflösung eines Molekulargewichtes Natrium-Methylacetessigester, so fängt die Flüssigkeit ebenfalls bald an, sich freiwillig zu erwärmen und es scheidet sich im Verlaufe kurzer Zeit die ganze im Epichlorhydrin enthaltene Chlormenge als Chlornatrium aus.

Die von dem letzteren getrennte Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft, das zurückbleibende Oel mit sehr verdünnter Säure gewaschen und dann unter vermindertem Druck fractionirt. Die Hauptmenge des Productes geht nach zweimaligem Fractioniren bei 202° unter einem Druck von 25 mm constant über.

Die Analysen des Esters geben, wie in der Einleitung schon erwähnt wurde, nicht ganz scharf für die Formel eines Acetyl-äthoxy-methyl-γ-valerolactons stimmende Werthe.

0.1515 g Sbst.: 0.3335 g CO_2, 0.1261 g H_2O. — 0.2021 g Sbst.: 0.4414 g CO_2, 0.1602 g H_2O. — 0.1990 g Sbst.: 0.4363 g CO_2, 0.1585 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_4$. Ber. C 60.00, H 8.00.
Gef. » 60.03, 59.57, 59.80, » 9.24, 8.81, 8.85.

Das entsprechende aus Aethylacetessigester und Epichlorhydrin entstehende Product siedet seiner Hauptmenge nach bei 210° unter 25 mm Druck.

Die bei der Analyse des Körpers erhaltenen Zahlen stimmen annähernd mit den von der Theorie für das Acetyl-äthoxy-äthyl-γ-valerolacton geforderten überein.

0.2066 g Sbst.: 0.4684 g CO_2, 0.1758 g H_2O. — 0.2413 g Sbst.: 0.5452 g CO_2, 0.2028 g H_2O.

$C_{11}H_{18}O_4$. Ber. C 61.68, H 8.41.
Gef. » 61.83, 61.62, » 9.45, 9.34.

---

305. Theodor Rappeport: 1. Ueber einige Pyrimidine und Kyanidine aus dem Paranitrobenzamidin. 2. Versuch zur Darstellung des Orthonitrobenzimidoäthers.

(Eingegangen am 15. Juni 1901.)

I.

In weiterer Ergänzung der von Pinner und seinen Mitarbeitern[1]) bereits so zahlreich dargestellten Pyrimidin- und Kyanidin-Verbindungen studirte ich die aus der Reaction zwischen Paranitrobenzamidin und einigen β-Ketonsäureestern resp. Essigsäureanhydrid entstehenden Körper.

Diese Verbindungen sind fast durchgängig gefärbt und besitzen in Folge der in ihnen enthaltenen Nitrogruppe — entgegen den ihnen entsprechenden, nicht nitrirten Verbindungen — keine basischen Eigenschaften mehr.

Bemerkenswerth ist, dass die durch Reduction der Nitroverbindungen entstehenden Amidokörper sowohl basische als saure Eigenschaften besitzen; daraus geht deutlich hervor, dass die Acidität der Pyrimidine die Basicität derselben überwiegt.

Zur Darstellung des Paranitrobenzamidins, das ich als Ausgangsmaterial verwendet habe, bediente ich mich des Paranitro-

---

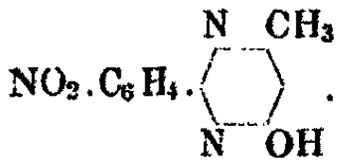
[1]) Pinner, Imidoäther.

benzaldehyds; dieser wurde nach Gabriel und Herzberg[1]) in das entsprechende Nitril verwandelt, letzteres nach Gradenwitz[2]) zu dem Imidoäther und dieser dann zum Amidin verarbeitet.

Hr. Prof. Dr. Wülfing hatte die Freundlichkeit, das salzsaure Paranitrobenzamidin krystallographisch zu untersuchen und erhielt dabei folgende Resultate:

Nach dem Habitus und dem optischen Verhalten, soweit sich dies an den intacten Krystallen beobachten liess, gehört der Körper zum rhombischen System. Er zeigt ein Prisma mit einem Winkel $110:1\bar{1}0$ von etwa 119° und ein Brachydoma $011:0\bar{1}1$ von etwa 113°. Spaltbarkeit wurde nicht untersucht.

μ-Paranitrophenyl-1-methyl-3-oxypyrimidin,



Lässt man ein Gemisch von salzsaurem Paranitrobenzamidin, Acetessigester und 10-proc. Natronlauge in äquivalenter Menge mehrere Tage stehen, so krystallisirt das Pyrimidin allmählich in langen, seidenglänzenden Nadeln aus. Nach 8—14 Tagen wird mit Essigsäure angesäuert, filtrirt und aus Essigsäure umkrystallisirt. Feine Nadeln, die äusserst schwer in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, leicht in Alkalien, Säuren und Pyridin sich lösen und bei 296° schmelzen. Ausbeute = 60 pCt. der theoretischen.

0.2012 g Sbst.: 0.4190 g CO_2, 0.0788 g H_2O. — 0.1878 g Sbst.: 29.5 ccm N (19°, 768 mm).

$C_{11}H_8O_3N_3$. Ber. C 57.14, H 3.90, N 18.18.
Gef. » 56.79, » 4.35, » 18.25.

Das Silbersalz $C_{11}H_8O_3N_3Ag$ ist ein aus dem Ammoniumsalz leicht darstellbarer weisser Niederschlag.

0.1320 g Sbst.: 0.0431 g Ag.

$C_{11}H_8O_3N_3Ag$. Ber. Ag 31.95. Gef. Ag 32.65.

Durch Reduction mittels Zinn und Salzsäure wurde aus der Nitroverbindung das μ-Paraamidophenyl-1-methyl-3-oxypyrimidin, $C_{11}H_{11}ON_3$, dargestellt, welches aus der sauren entzinnten Lösung durch festes Natriumcarbonat als gelblicher, krystallinischer Niederschlag ausfällt und aus stark verdünntem Alkohol in mikroskopischen, farblosen Prismen krystallisirt. Es ist in Wasser, Aether, Aceton, Benzol schwer, in Säuren, Alkalien, Alkohol und Pyridin leicht löslich und schmilzt bei 233°. Ausbeute = 75 pCt. der Theorie.

0.1384 g Sbst.: 25.2 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{11}H_{11}ON_3$. Ber. N 20.89. Gef. N 20.83.

[1]) Diese Berichte 16, 2000 [1883]; 14, 2236 [1881].
[2]) Gradenwitz, Dissertation, Würzburg 1896.

Das Platindoppelsalz $(C_{11}H_{11}ON_3.HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in prächtigen, gelben, das Licht stark brechenden Prismen, die sich schwer in Wasser und kalter Salzsäure, leicht in heisser Salzsäure lösen und bei 250° zersetzt werden.

0.1548 g Sbst.: 0.0367 g Pt.

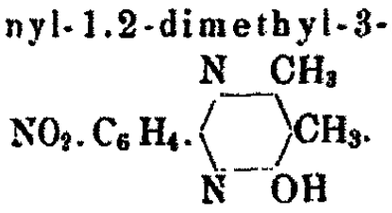
$(C_{11}H_{11}ON_3.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 23.97. Gef. Pt 23.70.

Das Silbersalz $C_{11}H_{10}ON_3Ag$ entsteht durch Versetzen einer heissen alkoholischen Lösung des Pyrimidins mit Silbernitrat und wenig Ammoniak als weisser Niederschlag, der sich schon durch Waschen mit heissem Wasser zu zersetzen scheint. Es ist in Ammoniak leicht löslich.

0.1350 g Sbst.: 0.0480 g Ag.

$C_{11}H_{10}ON_3Ag$. Ber. Ag 35.06. Gef. Ag 35.55.

μ-Paranitrophenyl-1.2-dimethyl-3-oxypyrimidin,



aus Methylacetessigester und Paranitrobenzamidin zu erhalten, krystallisirt aus Essigsäure in feinen, langen, farblosen Nadeln, die schwer in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht in Alkalien und Säuren löslich sind und bei 305° noch fest bleiben.

0.1540 g Sbst.: 0.3293 g CO_2, 0.0679 g H_2O. — 0.1426 g Sbst.: 22.5 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{12}H_{11}O_3N_3$. Ber. C 58.77, H 4.49, N 17.14.

Gef. » 58.31, » 4.89, » 17.54.

Die daraus erhältliche Amidoverbindung μ-Paraamidophenyl-1.2-dimethyl-3-oxypyrimidin, $C_{12}H_{13}ON_3$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelblichen, glänzenden Blättchen, die schwer in Wasser, leicht in Alkohol sich lösen und bei 287° unter Zersetzung schmelzen.

0.1324 g Sbst.: 23.24 ccm N (24°, 764 mm).

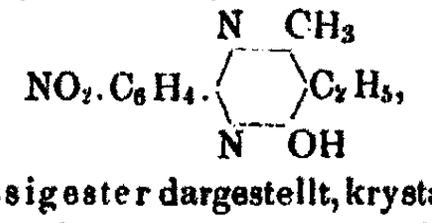
$C_{12}H_{13}ON_3$. Ber. N 19.53. Gef. N 19.79.

Das Platindoppelsalz $(C_{12}H_{13}ON_3.HCl)_2PtCl_4$ bildet gelbe, stark glänzende Prismen, die schwer in Wasser und kalter Salzsäure, leicht in heisser Salzsäure löslich sind.

0.1264 g Sbst.: 0.0290 g Pt.

$(C_{12}H_{13}ON_3.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 23.18. Gef. Pt 22.94.

μ-Paranitrophenyl-1-methyl-2-äthyl-3-oxypyrimidin,



mittels Aethylacetessigester dargestellt, krystallisirt aus 50—60-proc. Essigsäure in gelblichen, langen, seidenglänzenden Nadeln, die schwer

in Essigsäure, nicht in Wasser, leicht dagegen in Eisessig, Mineralsäuren und Alkalien löslich sind und bei 292° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute = 60 pCt. der theoretischen.

0.1213 g Sbst.: 0.2662 g CO_2, 0.0591 g H_2O. — 0.1440 g Sbst.: 20.1 ccm N (21°, 770 mm).

$C_{13}H_{13}O_3N_3$. Ber. C 60.23, H 5.02, N 16.22.
Gef. » 59.85, » 5.41, » 16.11.

Die Amidoverbindung μ-Paraamidophenyl-1-methyl-2-äthyl-3-oxypyrimidin, $C_{13}H_{15}ON_3$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in bräunlichen, kleinen Prismen, die schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Säuren und Alkalien sich lösen und bei 246° unter Zersetzung schmelzen.

0.1362 g Sbst.: 21.00 ccm N (20°, 776 mm).

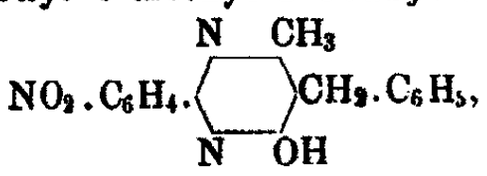
$C_{13}H_{15}ON_3$. Ber. N 18.33. Gef. N 18.02.

Das Platindoppelsalz $(C_{13}H_{15}ON_3.HCl)_2PtCl_4$ bildet mikroskopische, gelbe, glänzende Prismen, die leicht in concentrirter heisser Salzsäure sich lösen und bei 275° sich zu zersetzen beginnen.

0.1268 g Sbst.: 0.0282 g Pt.

$(C_{13}H_{15}N_3O.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 22.42. Gef. Pt 22.24.

μ-Paranitrophenyl-1-methyl-2-benzyl-3-oxypyrimidin,



bildet sich bei 14-tägigem Stehen einer Mischung von salzsaurem Paranitrobenzamidin, Benzylacetessigester und 10 pCt. Natronlauge in äquivalentem Mengenverhältniss nur zum Theil und wird am besten durch Erwärmen der Mischung auf 50—60° während einiger Stunden erzeugt. Man fällt durch Ansäuern der alkalisch reagirenden Lösung mit Essigsäure und krystallisirt den Niederschlag aus 60 pCt. Essigsäure um. Lange, feine, gelbliche Nadeln, die leicht in Alkohol, Eisessig, Mineralsäuren und Alkalien sich lösen und bei 264° schmelzen.

0.1421 g Sbst.: 0.3483 g CO_2, 0.0640 g H_2O. — 0.1404 g Sbst.: 16.1 ccm N (24°, 765 mm).

$C_{18}H_{15}O_3N_3$. Ber. C 67.29, H 4.67, N 13.08.
Gef. » 66.85, » 5.00, » 12.93.

Einwirkung von Oxalessigester auf Paranitrobenzamidin.

Die Wechselwirkung zwischen Paranitrobenzamidin und Oxalessigester verläuft ungefähr ebenso wie die zwischen letzterem und Benzamidin, die von Pinner in seinem Buche über Imidoäther beschrieben ist.

Lässt man in äequivalenten Mengen ein Gemisch von salzaurem Paranitrobenzamidin, Natronlauge und Oxalessigester zusammenstehen, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein dunkles Oel ab, das sich allmählich mit Krystallen durchsetzt und schliesslich zu einem Krystallkuchen erstarrt. Nach zwei Tagen wird abfiltrirt und das Filtrat wiederum stehen gelassen; aus demselben krystallisiren nach einiger Zeit schöne gelbe Prismen der später zu besprechenden Verbindung des Amidins mit 2 Mol. Oxalessigester.

Der Krystallkuchen besteht aus einem Gemisch von Aethoxalylacetylparanitrobenzamidin mit Paranitrophenyloxypyrimidincarbonsäureparanitrobenzamidid, welches durch Wasser leicht in seine Bestandtheile getrennt werden kann.

Bei der Reaction ist ein Ueberschuss von Natronlauge zu vermeiden, sonst entsteht das leicht lösliche Salz der Carbonsäure.

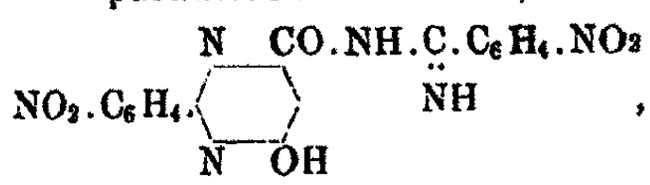
Aethoxalylacetyl-paranitrobenzamidin,

bleibt beim Auskochen des Krystallkuchens mit Wasser in kleinen, braunen Prismen zurück, die bei 205° unter heftiger Zersetzung schmelzen und kaum in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform, leicht in Alkohol, Alkalien und Pyridin löslich sind.

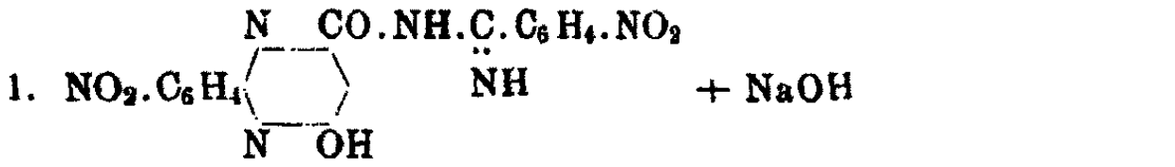
0.1202 g Sbst.: 0.2231 g CO_2, 0.0506 g H_2O. — 0.1295 g Sbst.: 15.5 ccm N (19°, 766 mm).

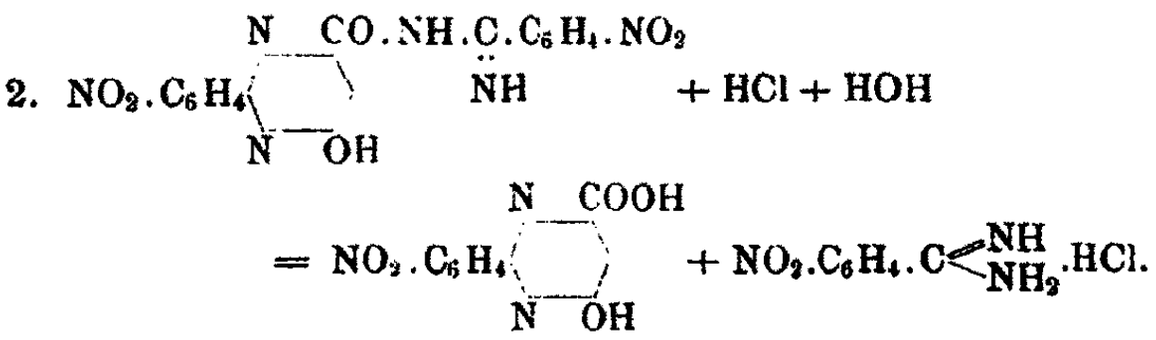
$C_{13}H_{12}O_6N_2$. Ber. C 50.81, H 4.23, N 13.68.
Gef. » 50.62, » 4.67, » 13.87.

Das μ-Paranitrophenyl-3-oxypyrimidin-1-carbonsäure-paranitrobenzamidid,

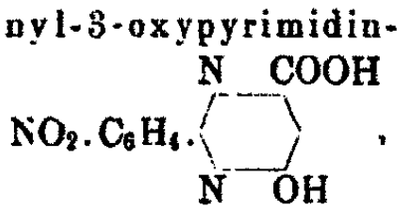


geht beim Kochen des Rohproductes mit Wasser in Lösung und scheidet sich aus derselben beim Erkalten als dunkles Oel ab, das sehr schwer erstarrt und nicht gereinigt werden konnte. Dass aber die Verbindung entsteht, geht mit Sicherheit daraus hervor, dass aus der wässrigen Lösung Natronlauge Paranitrobenzamidin, Salzsäure dagegen Paranitrophenyloxypyrimidincarbonsäure ausfällt, demnach die Verbindung durch die beiden Reagentien in ihre Componenten gespalten wird.

1. 

2. 

μ-Paranitrophenyl-3-oxypyrimidin-1-carbonsäure.



entsteht, wenn man den bei der Einwirkung von Oxalessigester auf Paranitrobenzamidin entstehenden Krystallkuchen oder die in demselben enthaltenen Verbindungen ca. 24 Stunden in Natronlauge gelöst stehen lässt und dann mit Salzsäure ansäuert. Der so erhalteue voluminöse, schmierige Niederschlag giebt aus Eisessig umkrystallisirt mikroskopische Krystalle, die kaum in Wasser, leicht in heissem Alkohol sich lösen und zwischen 261—262° unter Zersetzung schmelzen.

0.1142 g Sbst.: 15.4 ccm N (20°, 772 mm).

$C_{11}H_7O_5N_3$. Ber. N 16.09. Gef. N 15.68.

Die Verbindung besitzt rein saure Eigenschaften; sie ist in verdünnten Mineralsäuren nicht löslich; mit Basen giebt sie zwei Reihen von Salzen, je nachdem nur der Carboxylwasserstoff oder gleichzeitig auch der Hydroxylwasserstoff durch Metall ausgetauscht wird. Sie ist demnach den aromatischen Oxysäuren an die Seite zu stellen.

Das Ammoniumsalz giebt mit fast allen Schwermetallen Niederschläge, welche durch Essigsäure nicht zersetzbar sind.

Basisches Baryumsalz, $C_{11}H_5O_5N_3Ba$, entsteht als krystallinischer Niederschlag auf Zusatz von Chlorbarium zu einer ammoniakalischen Sösung der Säure. Das Salz zieht beim Liegen an der Luft Kohlensäure an und ist in heissem Wasser leicht löslich.

0.2006 g Sbst.: 0.1182 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_5O_5N_3Ba$. Ber. Ba 34.59. Gef. Ba 34.64.

Neutrales Baryumsalz, $(C_{11}H_6O_5N_3)_2Ba$, erhält man beim Waschen des basischen Salzes mit verdünnter Essigsäure, wobei ein

Theil in Lösung geht. Der Rückstand wird aus heisem Wasser umkrystallisirt.

0.2113 g Sbst.: 0.0760 g $BaSO_4$.

$(C_{11}H_6N_3O_5)_2Ba$. Ber. Ba 20.65. Gef. Ba 21.15.

Die oben erwähnten gelben Prismen, welche sich bei der Reaction allmählich abscheiden, sind eine Verbindung von 2 Mol. Oxalessigester und 1 Mol. Paranitrobenzamidin von der Zusammensetzung

$$C_{23}H_{31}N_3O_{12} = NO_2.C_6H_4.C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix} + 2\,\begin{matrix}COOC_2H_5\\CO.CH_2.COOC_2H_5\end{matrix}$$

Die Verbindung krystallisirt aus Benzol bei langsamem Verdunsten in kleinen Prismen, die leicht in Wasser, Alkohol und Aether sich lösen und bei 128° unter heftiger Zersetzung schmelzen.

0.1277 g Sbst.: 0.2366 g CO_2, 0.0703 g H_2O. — 0.1247 g Sbst.: 8.5 ccm N (17°, 751 mm). — 0.1222 g Sbst.: 8.2 ccm N (20°, 766 mm).

$C_{23}H_{31}O_{12}N_3$. Ber. C 51.01, H 5.73, N 7.76.

Gef. » 50.53, » 6.11, » 7.82, 7.73.

Auf Zusatz von Alkalien scheidet sie sofort Paranitrobenzamidin ab und das Filtrat enthält nach dem Erwärmen (Zerstören des Oxalessigesters) reichlich Oxalsäure.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Paranitrobenzamidin.

Kocht man freies Paranitrobenzamidin mit der 4—5-fachen Menge Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler, oder kocht man, nachdem man die äquivalente Menge Natriumacetat hinzugesetzt hat, salzsaures Paranitrobenzamidin mit soviel Essigsäureanhydrid, dass ein dicker Brei entsteht, so erhält man das Bisparanitrophenyl-Methylkyanidin,

und als Nebenproduct in ziemlich beträchtlichen Mengen Acetylparanitrobenzamid.

Zur Isolirung der beiden Körper wird im ersten Falle die Flüssigkeit mit Alkohol versetzt, damit das überschüssige Essigsäureanhydrid in Essigäther verwandelt wird, verdampft und der Rückstand mit Wasser gefällt, die ausgeschiedene Krystallmasse mit Alkohol, worin das Acetylparanitrobenzamid löslich ist, gekocht, filtrirt und das zurückgebliebene Kyanidin aus Eisessig umkrystallisirt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich das Acetylparanitrobenzamid in langen, flachen Nadeln aus. Im zweiten Falle setzt man zu der erkalteten Masse Wasser hinzu, saugt nach 24 Stunden den Niederschlag ab und verfährt dann weiter wie oben angegeben.

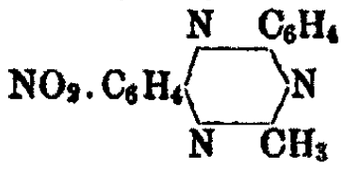
Die Reaction verläuft in derselben Weise, wie beim Benzamidin[1]).

Das Acetylparanitrobenzamid, $NO_2.C_6H_4.CO.NH.CO.CH_3$, bildet flache Nadeln, die schwer in Säuren, Benzol, Chloroform, leicht in Natronlauge, Alkohol und Aceton sich lösen und bei 221° schmelzn.

0.1092 g Sbst.: 0.2070 g CO_2, 0.0400 g H_2O. — 0.1372 g Sbst.: 16.2 ccm N (18°, 750 mm).

$C_9H_8O_4N_2$. Ber. C 51.92, H 3.85, N 13.46.
Gef. » 51.69, » 4.00, » 13.46.

Bisparanitrophenyl-Methylkyanidin,



bildet gelbe, flache Nadeln, die äusserst schwer in Alkohol, Benzol und Wasser, leicht in Chloroform, Aceton und Eisessig löslich sind und bei 280° schmelzen.

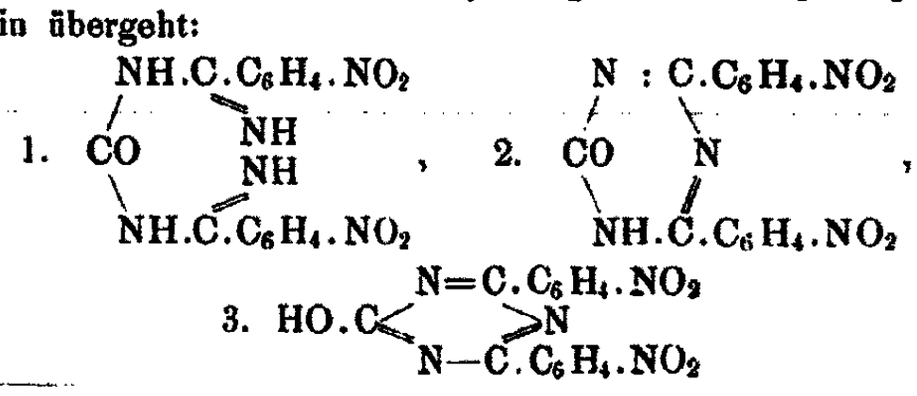
0.1303 g Sbst.: 0.2705 g CO_2, 0.0430 g H_2O. — 0.1234 g Sbst.: 22 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{16}H_{11}O_4N_5$. Ber. C 56.97, H 3.26, N 20.77.
Gef. » 56.62, » 3.66, » 20.52.

Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Paranitrobenzamidin.

Versetzt man eine Lösung von salzsaurem Paranitrobenzamidin mit je 4 Mol. Natronlauge und fügt dann ½ Mol. (in Toluol gelöstes) Chlorkohlenoxyd in kleinen Portionen und unter kräftigem Umschütteln hinzu, so scheidet sich unter Erwärmen eine gelbe, mit dem Toluol eine weiche Masse bildende Substanz ab. Der Niederschlag wird abfiltirirt, mit 50-procentigem Alkohol zur Befreiung von Toluol gewaschen und mit Alkohol, worin sich ein Theil des Niederschlages löst, gekocht; hiernach wird filtrirt und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält so gelbe Nadeln des Bisparanitrophenyloxykyanidins. Das Filtrat wird durch Abdampfen vom Alkohol befreit und der Rückstand ebenfalls aus Eisessig umkrystallisirt, wobei man schön ausgebildete, viereckige, flache, gelbe Prismen des Bisparanitrobenzamidinharnstoffs bekommt.

Die Reaction verläuft in der Weise, dass zuerst ein Harnstoff entsteht, der unter Ammoniakabspaltung und Umlagerung in das Kyanidin übergeht:



[1]) Pinner, Imidoäther.

Diparanitrobenzamidinharnstoff, $C_{15}H_{12}N_6O_5$,

bildet gelbe, viereckige, gut ausgebildete, flache Blättchen, die leicht in Alkohol und Wasser, sehr schwer in Benzol, Aceton, Aether und Ligroïn sich lösen und bei 284° unter Zersetzung schmelzen, wobei unter Ammoniakabspaltung sich das Oxykyanidin bildet, dessen Schmelzpunkt oberhalb 305° liegt.

0.1213 g Sbst.: 0.2241 g CO_2, 0.0400 g H_2O. — 0.1440 g Sbst.: 30 ccm N (22°, 770 mm).

$C_{15}H_{12}O_5N_6$. Ber. C 50.56, H 3.37, N 23.59.
Gef. » 50.39, » 3.66, » 23.91.

Hr. Prof. Dr. Wülfing hatte die Freundlichkeit, den Diparanitrobenzamidinharnstoff krystallographisch zu untersuchen und erhielt dabei folgende Resulate:

Krystallsystem: Tetragonal.

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\}\,0P; \quad o = \{111\}\,P.$$

Die Krystalle bilden gelb gefärbte, nach der Basis entwickelte Blättchen von etwa ¼ mm Dicke und 2—4 mm Breite. Diese Blättchen sind meistens flach schüsselförmig gekrümmt und tragen an den Rändern sehr schmale Pyramidenflächen, von denen einige zu Messungen geeignet waren.

	Beob.	Grenzwerthe	Anz. der Mess.	Berechnet
$0:0 = 111:11\bar{1}$	60°58′	60°54′—61°5′	8	—
$0:0 = 111:1\bar{1}1$	75°10′	75°6′ —75°13′	4	75°5′

Optisch einachsig mit leichter Störung des einachsigen Bildes an den Rändern der Blättchen.

Charakter der Doppelbrechung positiv.

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Bisparanitrophenyl-Oxykyanidin, $C_{15}H_9N_5O_5$,

bildet gelbe Nadeln, die fast unlöslich in Alkohol, Wasser, Aether, Aceton, Benzol, Ligroïn, leicht dagegen in Pyridin und verdünnter Natronlauge löslich sind und bei 305° noch nicht schmelzen. Aus concentrirter Natronlauge krystallisirt das Natriumsalz des Oxykyanidins aus.

0.1120 g Sbst.: 0.2164 g CO_2, 0.0303 g H_2O. — 0.1180 g Sbst.: 20.6 ccm N (16°, 755 mm).

$C_{15}H_9O_5N_5$. Ber. C 53.09, H 2.65, N 20.64.
Gef. » 52.69, » 3.00, » 20.25.

II.

Versuch zur Darstellung des Orthonitrobenzimidoäthers.

In seinen Untersuchungen über Imidoäther giebt Pinner[1]) an, dass diejenigen aromatischen Nitrile, bei welchen ein zum Cyan in

[1]) Pinner, Imidoäther.

Orthostellung befindliches Kohlenstoffatom des Kernes statt des Wasserstoffs eine Seitenkette enthält, keine Imidoäther geben. So konnten Orthotolunitril, die Cyanide des *m*- und *p*-Xylols, α-Cyannaphtalin, *o*-Nitro-*p*-cyantoluol und das *o*-Amido-*p*-cyantoluol in die entsprechenden Imidoäther nicht übergeführt werden. Ich habe nun versucht, aus dem Orthonitrobenzonitril den entsprechenden Imidoäther zu gewinnen und bin zu diesem Zwecke vom *o*-Nitranilin ausgegangen, das ich nach der Sandmeyer'schen Methode[1]) mit einer kleinen Modification von Müller[2]) in das Nitril verwandelte.

5 g des Nitrils werden in 50 g wasserfreiem Benzol gelöst, 2 g absoluten Alkohols hinzugefügt und 2 g getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Gut verkorkt wurde die Flüssigkeit acht Tage stehen gelassen, es zeigte sich jedoch keine Krystallausscheidung. In einer flachen Schale liess ich nun das Gemisch über Natron und Schwefelsäure stehen; nach dem Verdunsten des Benzols, Alkohols und der Salzsäure blieb ein gelber Körper zurück, der den Schmp. 109° zeigte, also das unveränderte Nitril war. Noch zweimal wurde der Versuch wiederholt, jedoch mit demselben Misserfolg.

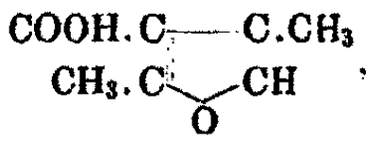
Vorstehende Untersuchung ist unter Leitung des Hrn. Geh. Reg.-Rathes Prof. Dr. Pinner ausgeführt worden.

---

306. Franz Feist: Ueberführung der Cumalinsäure in ein Isomeres der Dehydroschleimsäure.

(Eingeg. am 13. Juni 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Vor acht Jahren[3]) gelang es mir, die Dimethylcumalinsäure (Isodehydracetsäure) nach zwei Richtungen hin abzubauen. Während die freie Säure mit Brom und Wasser in der Kälte unter Kohlensäureverlust in ein, der Pyrotritarsäure isomeres, Furfuranderivat — nämlich 2.4-Dimethylfurfuran-3-carbonsäure,



übergeht, deren Constitution vor einiger Zeit eingehend begründet wurde[4]), wird der Isodehydracetsäureäthylester durch Brom zunächst in ein Monobromderivat verwandelt, welches beim Kochen mit

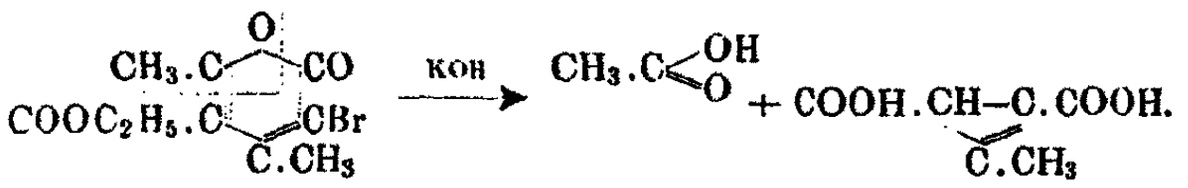
[1]) Diese Berichte 18, 1493 [1885]. [2]) Diese Berichte 28, 151 [1895].

[3]) Diese Berichte 26, 759 [1893].

[4]) Feist und Molz, diese Berichte 32, 1766 [1899]; B. Widmer, Inaug.-Dissert. Zürich (Leemann) 1901.

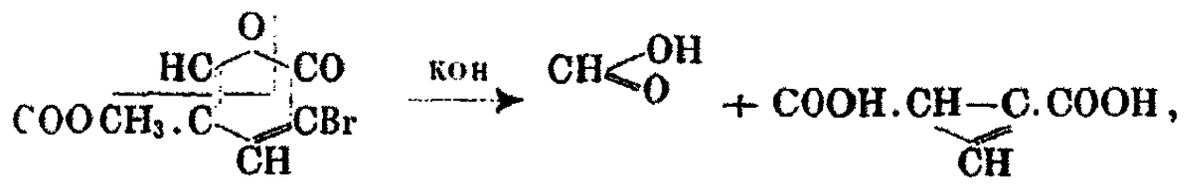
concentrirtem wässrigem Kali neben Essigsäure eine zweibasische Säure $C_6H_6O_4$ liefert.

Die Zusammensetzung, Eigenschaften und Umsetzungen derselben führten eindeutig dazu, ihr die Constitution einer Methyltrimethenyldicarbonsäure zuzuschreiben, gebildet im Sinne des Schemas:

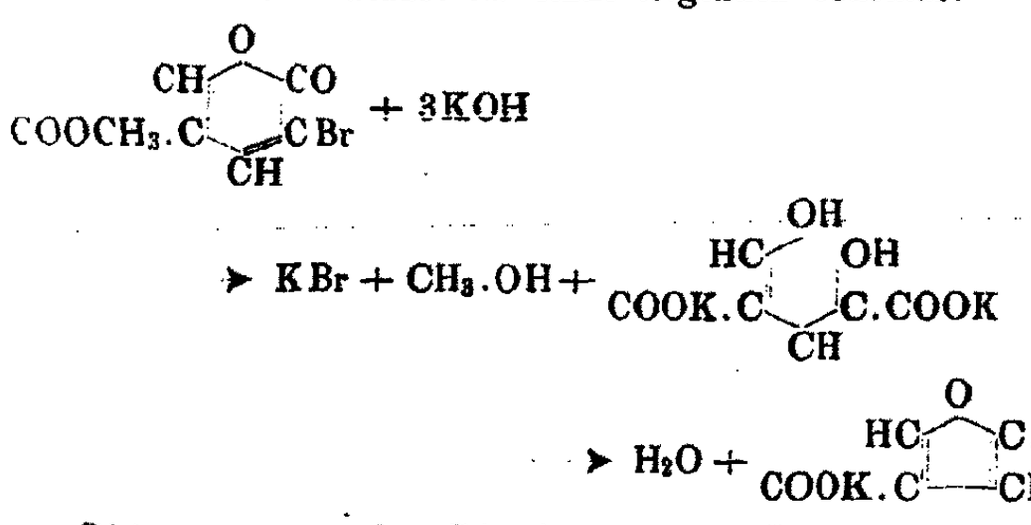


Danach repräsentirt diese Säure das erstbekannte Derivat eines ungesättigten Kohlenstoffdreirings (Trimethenyl).

In dem Bestreben, weitere Angehörige dieser interessanten Gruppe — vor allem auch die Muttersubstanz selbst — kennen zu lernen, unterwarf ich schon vor einiger Zeit Cumalinsäure, speciell den Bromcumalinsäuremethylester[1]), der analogen Behandlung. Es sollte in diesem Falle Ameisensäure und Trimethenyldicarbonsäure entstehen,



aus welcher durch Kohlensäureabspaltung zum Trimethenyl selbst zu gelangen wäre. Die Erwartungen in dieser Richtung haben sich bisher nicht erfüllt, dagegen ist die Umwandlung des Cumalinderivats in eine Furfuranverbindung auch hier realisirbar gewesen und führte zu Furfuran-2.4-dicarbonsäure im Sinne folgenden Schemas:



Bisher war nur eine Dicarbonsäure des Furfurans, die Dehydroschleimsäure (oder 2.5-Dicarbonsäure), bekannt. Gleichzeitig ist durch diese Umwandlung die Stellung des Bromatoms im Bromcumalinsäureester festgelegt; sie ist ganz entsprechend derjenigen im Bromisodehydracetsäureester.

[1]) v. Pechmann, diese Berichte 17, 2396 [1884]; Ann. d. Chem. 264, 275 [1891].

Während ich die Versuche, Trimethenyldicarbonsäure aus Cumalinsäure oder Derivaten derselben darzustellen, fortsetze, veröffentliche ich die experimentellen Ergebnisse über die Synthese der Furfurandicarbonsäure jetzt schon, da v. Pechmann[1]) ebenfalls eine erneute Bearbeitung der Cumalinsäure in Aussicht stellt.

Experimentelles.

Das Ausgangsmaterial, Bromcumalinsäuremethylester, wurde durch längere Einwirkung von Brom (17 g) auf Cumalinsäuremethylester (5 g) in Chloroformlösung (30 g), Entfernen des Bromüberschusses und der Bromwasserstoffsäure und Krystallisirenlassen dargestellt und zeigte die von v. Pechmann (loc. cit.) angegebenen Eigenschaften.

Furfuran-2.4-dicarbonsäure, ($C_6H_4O_5 + H_2O$).

Bromcumalinsäuremethylester (5 g) wird in eine kalte Lösung von Kali (10 g) in Wasser (20 g) eingetragen, wobei er sich sofort unter Wärmeentwicklung auflöst; man kocht dann noch etwa 20 Minuten am Rückflusskühler, kühlt ab und neutralisirt mit der berechneten Menge Schwefelsäure (8.5 g + 8 ccm Wasser), wobei sich reichlich Kaliumsulfat abscheidet. Dann wird die ganze Masse auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und der braune, feste Rückstand im Soxhletapparat mit Aceton extrahirt. Nach Abdunsten des Acetons hinterbleibt eine braune, halbfeste, halbsyrupöse Masse, die durch Abpressen auf Thon, Waschen mit Ligroïn und Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Thierkohle in weisse, atlasglänzende Krystallblättchen verwandelt wird. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ (3.7 g).

In reinem Zustand schmilzt die neue Verbindung bei 266°, sie sublimirt, wenn auch schwierig, schon unterhalb des Schmelzpunktes. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aceton, ebenso in Soda und Alkali, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser[2]), Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, schwer löslich in Aether und Ligroïn.

Die aus Wasser krystallisirte Säure enthält ein Molekül Wasser, welches bei 100° entweicht.

($C_6H_4O_5 + H_2O$). Ber. H_2O 10.34. Gef. H_2O 10.58, 10.75, 10.72.

$C_6H_4O_5$ (bei 110° getrocknet):

Ber. C 46.15, H 2.56.
Gef. » 46.16, 45.81, 45.92, » 3.00, 2.93, 2.71.

[1]) Diese Berichte 34, 1408 [1901].

[2]) Aber nur in reinem Zustande; sie fällt beim directen Ansäuern des Reactionsproductes selbst in concentrirter Lösung nicht aus.

Dieselbe Bruttoformel $C_6H_4O_5$ entspricht auch einer Oxycumalinsäure; doch wäre dies eine einbasische Oxylactonsäure, während die vorliegende Verbindung gemäss der Zusammensetzung ihrer Salze eine echte Dicarbonsäure ist.

Das Calciumsalz, durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat bereitet, krystallisirt beim Eindunsten der Lösung in zu Krusten vereinigten Nädelchen.

$(C_6H_2O_5Ca + 3H_2O)$. Ber. H_2O 21.77, Ca 16.12.
Gef. » 20.70, » 15.91.

$C_6H_2O_5Ca$. Ber. Ca 20.61. Gef. Ca 20.07.

Das Baryumsalz, mittels Baryumcarbonat bereitet, krystallisirt in rosettenförmig geordneten kurzen Nadeln. Es verwittert schon etwas an der Luft.

$(C_6H_2O_5Ba + 4H_2O)$. Ber. H_2O 19.90, Ba 37.95.
Gef. » 18.79, » 38.12.

$C_6H_2O_5Ba$. Ber. Ba 47.40. Gef. Ba 46.94.

Das Silbersalz, aus der Lösung des Calciumsalzes mit Silbernitrat gefällt, scheidet sich fein krystallinisch ab, ist sehr lichtbeständig, löst sich in heissem Wasser, wird aber beim Kochen damit unter Bräunung allmählich zersetzt. Zur Analyse wurde das direct gefällte Salz mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und bei 70° getrocknet.

$C_6H_2O_5Ag_2$. Ber. C 19.46, H 0.54, Ag 58.38.
Gef. » 19.46, » (1.40), » 58.07, 58.06.

Die wässrige Lösung der freien Säure liefert ferner mit:

Mercuronitrat: eine dicke, weisse, in der Wärme beständige Fällung; Bleiacetat: einen weissen, im Ueberschuss löslichen Niederschlag; Eisenchlorid: weisse, flockige Fällung; Quecksilberchlorid: keinen Niederschlag, auch nicht in der Wärme.

Die Säure entfärbt Soda-Permanganatlösung schnell, ebenso Bromwasser ziemlich rasch. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reducirt. Die Säure ist sehr beständig; die Carboxyle haften fest. Man kann die Säure ziemlich lange über den Schmelzpunkt (auf 270°) erhitzen, ohne dass der Schmelzpunkt des wieder erstarrten Productes eine Aenderung zeigt. Sie lässt sich sogar zum Theil unzersetzt destilliren und bleibt selbst bei dreistündigem Erhitzen mit der zehnfachen Menge Eisessig im Rohr auf 170° völlig unverändert. Es gelingt also nicht, zu einer der zwei entsprechenden Monocarbonsäuren — Brenzschleimsäure bezw. der noch unbekannten Furfuran-β-carbonsäure — durch einfache Kohlensäureabspaltung zu kommen.

Der Dimethylester, durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas gebildet, scheidet sich zum Theil direct, zum Theil beim Eingiessen in Wasser in Kryställchen ab.

Aus Methylalkohol umgelöst, krystallisirt er in glänzenden, flächenreichen Prismen vom Schmp. 109—110°. Schon bei 70—80° verflüchtigt sich der Ester langsam. Die alkoholische Mutterlauge des Esters riecht stark terpenartig, wohl nach etwas entstandenem Furfuran.

Versuche, durch partielle Verseifung des Esters zu Estersäuren und durch (Kalk-)Destillation dieser letzteren zu Estern einbasischer Säuren zu gelangen, konnten wegen schwieriger Beschaffung grösserer Mengen des kostbaren Materials bis jetzt nicht ausgeführt werden.

Kiel. Chem. Institut der Universität.

307. Fr. Fichter und Heinrich Schiess: Ueber benzylirte Acetondicarbonsäureester.

(Eingegangen am 14. Juni 1901.)

Vor etwa 10 Jahren stellte v. Pechmann den Acetondicarbonsäureester dar, der infolge seiner Constitution eine noch viel grössere Mannigfaltigkeit bei der Ausführung von Synthesen erlaubt als der Acetessigester[1]). v. Pechmann führte im Verein mit Düschmann die Synthesen mehrerer alkylsubstituirter Acetondicarbonsäureester durch: unter diesen beschrieb er auch den $\alpha\alpha'$-Dibenzylacetondicarbonsäureester in folgender Art: »In üblicher Weise gewonnen, erstarrt er in Winterkälte zu einem dicken Brei feiner Nädelchen, welche an der Pumpe abgesaugt und aus verdünntem heissem Alkohol umkrystallisirt werden.

$C_{25}H_{26}O_5$. Ber. C 72.25, H 6.31.
Gef. » 72.39, » 6.82.

Schmp. 92°. Eisenchlorid giebt keine Farbenreaction«.[2])

Wir wollten diesen Ester darstellen zu dem Zwecke, daraus durch Reduction die entsprechende symmetrische Dibenzyl-β-oxyglutarsäure zu gewinnen, die uns dann bei der Destillation eine Dibenzylvinylessigsäure hätte liefern sollen[3]) Aber wir kamen bei diesen Versuchen theilweise zu anderen Resultaten als v. Pechmann und Düschmann.

Zur Synthese wurde ein Mol.-Gewicht Acetondicarbonsäureester[4]) mit einem Mol.-Gew. Natriumäthylat und einem Mol.-Gew. Benzyl-

[1]) Ann. d. Chem. 261, 159 [1891]. [2]) loc. cit. pag. 185.
[3]) Vergl. Fichter und Krafft, diese Berichte 32, 2799 [1899].
[4]) Der Acetondicarbonsäureester wurde durch Sättigen einer absolut alkoholischen Lösung bezw. Suspension von Acetondicarbonsäure mit Chlorwasserstoffgas nach den Angaben von v. Pechmann bereitet: nach 12-stündigem Stehen wurde die grösste Menge des gelösten Chlorwasserstoffes durch anhaltendes

chlorid bis zur neutralen Reaction gekocht, dann nochmals ein Mol.-Natriumäthylat und ein Mol.-Gew. Benzylchlorid zugesetzt und wieder bis zur neutralen Reaction erhitzt.

Das Product war ein Oel, aus welchem sich in der Kälte glänzende Krystallnädelchen ausschieden; aber die Menge der krystallisirten Anteile war sehr klein im Vergleich mit der Menge der angewandten Componenten, und ausserdem schmolz unser Körper 10° niedriger als derjenige von v. Pechmann und Dünschmann, nämlich bei 82°. Wir haben diesen niedrigeren Schmelzpunkt bei allen unsern, zum Theil unter andern Verhältnissen ausgeführten Synthesen immer wieder beobachtet, sodass wir schliesslich zu der Annahme gelangt sind, die höhere Schmelzpunktsangabe beruhe auf einem Irrthum oder auf einem Druckfehler.

Dieser krystallisirte Ester ist nun aber durchaus nicht der symmetrische Dibenzylacetondicarbonsäureester, sondern der Tribenzylacetondicarbonsäureester von der Constitution:

$$(C_6H_5.CH_2)_2C.COO.C_2H_5$$
$$CO$$
$$C_6H_5.CH_2.CH.COO.C_2H_5$$

Wir haben diese Thatsache bewiesen

1) durch die Resultate der Elementaranalyse des aus Alkohol umkrystallisirten Esters:

$C_{30}H_{32}O_5$. Ber. C 76.27, H 6.78.
Gef. » 75.89, 76.60, 76.13, » 7.16, 7.08, 6.92.

2. durch synthetische Versuche, indem durch Verwendung von dreimal je ein Mol.-Gew. Natriumäthylat und dreimal je ein Mol.-Gew. Benzylchlorid auf ein Mol.-Gew. Acetondicarbonsäureester die Ausbeuten an krystallisirtem Ester bis auf 25 pCt. der theoretisch berechneten Menge gesteigert wurden.

3. durch die Producte der Spaltung und Verseifung unseres krystallisirten Esters. Man mag die Spaltung und Verseifung des krystallisirten Tribenzylacetondicarbonsäureesters mit Hülfe von Alkali leiten, in welcher Weise man will, mit wässrigem Alkali, mit alkoholischem Alkali in der Kälte oder auf dem Wasserbad: immer erhält man dieselben drei Producte, nämlich erstens die in kaltem

---

Evacuiren bei niedriger Temperatur entfernt, und der Ester durch Eingiessen in eine eisgekühlte, verdünnte Kochsalzlösung gefällt; nach dem Trocknen in ätherischer Lösung wurde der Ester ohne Weiteres direct im Vacuum destillirt. Er siedet unter 10—12 mm Druck bei 135—137° und bildet ein farbloses Oel von schwachem Geruch: er ist vollkommen rein und frei von Acetessigester.

Wasser fast unlösliche Dibenzylessigsäure, die aus Petroläther in derben Tafeln vom Schmp. 87° krystallisirt:

$C_{16}H_{16}O_2$. Ber. C 80.00, H 6.67.
Gef. » 79.66, 80.04, » 6.58, 6.49.

Neben der Dibenzylessigsäure erhält man als zweites Product — namentlich beim Arbeiten in der Kälte — den bisher unbekannten Dibenzylessigsäure-Aethylester in grossen Prismen aus verdünntem Alkohol, oder in kleineren Nädelchen aus Aether-Petroläther vom Schmp. 88—89°:

$C_{18}H_{20}O_2$. Ber. C 80.60, H 7.46.
Gef. » 80.94, » 6.72.

Durch Verseifung mit Baryumhydroxyd resultirt aus dem Dibenzylessigester dibenzylessigsaures Baryum:

$(C_{16}H_{15}O_2)_2Ba + H_2O$. Ber. Ba 21.64, H_2O 2.84.
Gef. » 21.62, » 2.72. [1])

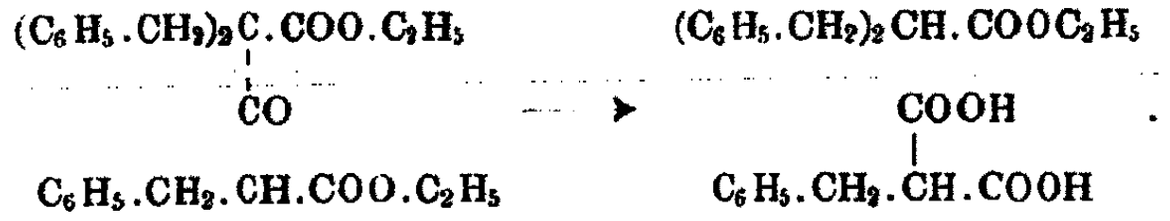
Das dritte Product aus der Verseifung und Spaltung des krystallisirten Tribenzylacetondicarbonsäureesters ist die in kaltem Wasser leicht lösliche Benzylmalonsäure, die aus Chloroform-Petroläther in Nadeln vom Schmp. 120° krystallisirt:

$C_{10}H_{10}O_4$. Ber. C 61.86, H 5.15.
Gef. » 61.87, » 5.34.

Das daraus gewonnene benzylmalonsaure Baryum ist in Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich in Krusten von feinen Nädelchen aus:

$C_{10}H_8O_4Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$. Ber. Ba 38.48, H_2O 7.58.
Gef. » 38.79, » 7.08.

Die Spaltung des krystallisirten Tribenzylacetondicarbonsäureesters in Dibenzylessigsäure und Benzylmalonsäure lässt sich folgendermaassen formuliren:



Der naheliegenden Vermuthung, dass unser krystallisirter Tribenzylacetondicarbonsäureester identisch sei mit dem von v. Pechmann und Dünschmann als Dibenzylacetondicarbonsäureester beschriebenen Körper stehen die Angaben jener beiden Forscher entgegen, die aus dem reinen Ester durch Behandlung mit kaltem alkoholischem Kali die Dibenzylacetondicarbonsäure, mit kochendem alkoholischem Kali das symmetrische Dibenzylaceton erhielten.

---

[1]) Aus den Angaben von Merz und Weith, diese Berichte 10, 759 [1877] kann man nicht mit Sicherheit erkennen, ob das Baryumdibenzylacetat mit oder ohne Krystallwasser krystallisirt.

Der krystallisirte Ester vom Schmp. 82° erleidet unter keiner Bedingung eine andere Spaltung als die oben geschilderte. Wohl aber gelingt es leicht, symmetrisches Dibenzylaceton durch Spaltung aus dem Product der Synthese aus Acetondicarbonsäureester mit je 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid und Natriumäthylat zu gewinnen, wenn man zu dem Verseifungsversuch nicht den krystallisirten Ester, sondern die ölig bleibenden, eigenthümlich riechenden Anteile verwendet. Aus diesen erhält man durch Kochen mit alkoholischem Kali ein Gemisch von zwei Ketonen, das durch Behandlung mit Natriumbisulfit getrennt werden kann in Monobenzylaceton, welches in eine Bisulfitverbindung übergeht, und nach dem Freimachen aus dieser den Sdp. 236° aufweist, und Dibenzylaceton, welches mit Bisulfit nicht reagirt und dessen Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck bei 352° liegt; im Kältegemisch erstarrt das Dibenzylaceton zu einer Krystallmasse, die bei 8—10° wieder schmilzt. Wir haben uns überzeugt, dass unser Keton identisch ist mit dem von v. Pechmann beschriebenen, durch Darstellung des in glänzenden, flachen Nadeln krystallisirenden Oxim's vom Schmp. 92° und durch Vergleich mit aus Hydrozimmtsäure dargestelltem Dibenzylaceton.

Der symmetrische Dibenzylacetondicarbonsäureester, für dessen Constitution das Dibenzylaceton als beweisend gilt, ist also thatsächlich in dem synthetischen Product enthalten, aber in den öligen Antheilen desselben; und neben dem Dibenzylacetondicarbonsäureester findet sich in den Oelen noch der Monobenzylacetondicarbonsäureester, der bei der Spaltung das Monobenzylaceton erzeugt. Bei der Synthese vollzieht sich offenbar eine Verschiebung der Natriumatome und damit der Benzylgruppen in folgendem Sinne: aus Natriumacetondicarbonsäuerester und Benzylchlorid entsteht Monobenzylacetondicarbonsäureester, der seinerseits mit Natriumacetondicarbonsäureester so reagirt, dass Natriumbenzylacetondicarbonsäureester neben freiem Acetondicarbonsäureester entsteht: der Natriumbenzylacetondicarbonsäureester erzeugt mit weiteren Benzylchlorid Dibenzylacetondicarbonsäureester, der dann wieder aus Natriumacetondicarbonsäureester Natrium an sich reisst zur Bildung von Natriumdibenzylacetondicarbonsäureester, woraus mit Benzylchlorid Tribenzylacetondicarbonsäureester resultirt. So erklärt sich die Entstehung von Tribenzylacetondicarbonsäureester aus einem Gemisch der Componenten, das zur Bildung des Dibenzylderivates führen sollte, und das Vorhandensein von Monobenzylacetondicarbonsäureester in den Producten einer solchen Synthese. Aehnliche Verschiebungen sind bei analogen Synthesen schon oft beobachtet worden, so namentlich bei der Einführung stark negativer Reste in den Malonester[1]) und

[1]) Lellmann und Schleich, diese Berichte 20, 434 [1887].

beim Acetondicarbonsäureester selbst durch P. Petrenko-Kritschenko bei der Darstellung der mehrfach methylirten und äthylirten Derivate[1]).

Was die sogenannte Dibenzylacetondicarbonsäure betrifft, so können wir nicht entscheiden, ob sie aus krystallisirtem oder aus öligem Ester dargestellt wurde; im ersteren Falle wäre sie kaum das, was ihr Name sagt.

Wir haben dann noch weitere Versuche angestellt zur Synthese des Monobenzylacetondicarbonsäureesters, die uns die Richtigkeit unserer Anschauungen bezüglich des Verlaufes solcher Synthese auf's Beste bestätigt haben.

Je ein Mol.-Gew. Acetondicarbonsäureester, Natriumäthylat und Benzylchlorid, in üblicher Weise bis zur neutralen Reaction gekocht, ergab in guter Ausbeute ein öliges Estergemisch, in welchem Acetondicarbonsäureester, Monobenzylacetondicarbonsäureester und Dibenzylacetondicarbonsäureester nachgewiesen werden konnten.

Der nicht substituirte Acetondicarbonsäureester giebt sich durch seine starke Farbenreaction mit Eisenchlorid zu erkennen.

Die Gegenwart von Monobenzylacetondicarbonsäureester folgt daraus, dass bei der Spaltung durch Kochen mit Salzsäure Benzylaceton resultirte, das in Form seiner in glänzenden Schüppchen erhaltenen Bisulfitverbindung der Analyse unterzogen wurde:

$C_{10}H_{12}O.NaHSO$. Ber. Na 9.13. Gef. Na 8.78, 8.82.

In den Producten dieser Spaltung fand sich aber auch Dibenzylaceton, kenntlich an seinem Siedepunkt von 352°, seinem Schmelzpunkt von 8—10° und an Eigenschaften und Schmelzpunkt seines Oxims. Das Auftreten dieses Ketons beweist mit Sicherheit das Vorhandensein des Dibenzylacetondicarbonsäureesters in dem synthetischen Estergemisch.

Durch Spaltung des Rohesters mit alkoholischem Kali resultirte neben den beiden Ketonen Hydrozimmtsäure; sie kann sowohl aus Monobenzyl-, als auch aus Dibenzyl-Acetondicarbonsäureester entstanden sein.

Es ist uns schliesslich auch gelungen, aus dem synthetischen Estergemisch, dessen einen Bestandtheil der Monobenzylacetondicarbonsäureester ausmacht, durch Reduction mit Aluminiumamalgam die Monobenzyl-β-oxyglutarsäure zu gewinnen; zu diesem Behuf wird das Reductionsproduct des Esters verseift und die erhaltenen Säuren mit Kupferacetat gefällt: das benzyl-β-oxyglutarsaure Kupfer bleibt in

[1]) Ann. d. Chem. 289 54 (1896).

Lösung, während ein Gemisch schwer löslicher Kupfersalze in den Niederschlag geht. Aus der Lösung erhält man durch Fällen des Kupfers mit Schwefelwasserstoff die freie Benzyl-β-oxyglutarsäure.

Benzyl-β-oxyglutarsäure krystallisirt aus Aether-Petroläther in undeutlichen, zu Krusten verwachsenen Kryställchen, deren Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen zu 126—128° gefunden wird; sie ist in Wasser leicht, aber zum Unterschied von Benzylmalonsäure in Chloroform ganz unlöslich.

$C_{12}H_{14}O_5$. Ber. C 60.50, H 5.88.
Gef. » 60.88, 60.91, 60 99, » 6.20, 6.09, 6,17.

Benzyl-β-oxyglutarsaures Baryum ist in Wasser ziemlich leicht löslich: es scheidet sich in Krusten aus glänzenden Nädelchen ab:

$C_{12}H_{12}O_5Ba + H_2O$. Ber. Ba 35.06, H_2O 4.60.
Gef. » 35.36, 35.39, » 4.02, 3.84.

Die Menge der erhaltenen Benzyl-β-oxyglutarsäure war aber viel zu klein, als dass Versuche bezüglich des Verhaltens bei der Destillation damit angestellt werden konnten.

Basel, im Juni 1901. Universitätslaboratorium.

---

308. Eug. Bamberger und Otto Schmidt: Ueber isomere Hydrazone.

(Eingegangen am 11. Juni 1901.)

Vor einiger Zeit machte Kjellin[1]) darauf aufmerksam, dass die Producte der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Acetessigester bisweilen in zwei, durch Löslichkeit und Schmelzpunkt von einander unterschiedenen Formen auftreten und wies bei dieser Gelegenheit auf analoge Beobachtungen hin, welche vor ihm in E. v. Meyer's Laboratorium[2]) gelegentlich der Untersuchung von »Arylazocyanessigestern« gemacht worden sind.

Der Eine von uns ist derartigen Isomerieerscheinungen auf dem Gebiet der »gemischten Azokörper« schon früher begegnet, wie eine kurze Bemerkung[3]) aus dem Jahre 1892 ersehen lässt; damals und besonders im folgenden Jahre wurde constatirt, dass das aus Diazobenzol und Benzoylessigester erhältliche Benzoylformaldehydrazon $C_6H_5.CO.CH:N_2H.C_6H_5$, in Form zweier Isomeren auftritt, welche sich überraschend leicht — z. B. durch Behandlung mit sogenannten

---

[1]) Diese Berichte 30, 1965 [1897].
[2]) Journ. für prakt. Chem. 49, 321; 51, 217; 52, 160.
[3]) Diese Berichte 25, 3551 [1892].

»indifferenten« Lösungsmitteln — wechselseitig in einander überführen lassen

Seit jener Zeit haben wir uns in einer Reihe gemeinsam ausgeführter Untersuchungen[1]) überzeugt, dass die Fähigkeit zur Bildung reciprok umwandelbarer Isomerer eine auf dem Gebiete der »gemischten Azoverbindungen« ziemlich häufige Erscheinung ist. Wir untersuchten:

1. $HC\begin{matrix}<NO_2\\=N_2H.C_6H_5\end{matrix}$, Nitroformaldehydrazon;

2. $C_4H_9.C\begin{matrix}<NO_2\\=N_2H.C_6H_5\end{matrix}$, Nitrovalerianaldehydrazon;

3. $HC\begin{matrix}<CO.C_6H_5\\=N_2H.C_6H_5\end{matrix}$, Benzoylformaldehydrazon;

4. $HC\begin{matrix}<CO.C_6H_5\\=N_2H.C_6H_4(\overset{m}{NO_2})\end{matrix}$, Benzoylformaldehyd-*m*-nitrophenylhydrazon;

5. $HC\begin{matrix}<CO.C_6H_5\\=N_2H.C_6H_4(\overset{o}{NO_2})\end{matrix}$, Benzoylformaldehyd-*o*-nitrophenylhydrazon;

6. $HC\begin{matrix}<CO.C_6H_5\\=N_2H.C_6H_4.(\overset{p}{NO_2})\end{matrix}$, Benzoylformaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon;

7. $C_6H_5.C\begin{matrix}<NO_2\\=N_2H.C_6H_5\end{matrix}$, Phenylnitroformaldehydrazon;

und stellten fest, dass von den unter 1—5 aufgeführten Substanzen jede in Form zweier Individuen (»α« und »β«) auftritt, deren wechselseitige Umwandlung schon unter der Benutzung sogenannter »indifferenter« Lösungsmittel möglich ist; bestimmte Medien begünstigen die α-, andere die β-Form. Am eingehendsten wurde das aus Diazobenzol und Nitromethan entstehende[2])

I. Nitroformaldehydrazon, $HC\begin{matrix}<NO_2\\=N.NHC_6H_5\end{matrix}$

untersucht.

Dasselbe bildet eine niedrig schmelzende, aus orangerothen, compacten Prismen bestehende, in Benzol und Ligroïn leicht und rasch lösliche α-Form (Schmp. 74.5—75.5°) und eine höher schmelzende, goldgelbe, kleine Nädelchen darstellende, in Benzol und Ligroïn sehr langsam lösliche β-Form (Schmp. 84.5—85.5°). Die Umwandlung von α in β kann leicht bewirkt werden:

---

[1]) Aus dem Jahre 1897 und Anfang 1898 stammend.

[2]) Diese Berichte **34**, 574 [1901]; vergl. auch **27**, 155 [1894] und **33**, 2052 und 2060 [1900].

1. Durch Erhitzen der trocknen Krystalle.
2. Durch Lösen in Aetzlaugen und Zusatz von Säuren[1]).
3. Durch Behandeln mit bestimmten »indifferenten« Lösungsmitteln.

Die Rückbildung von α aus β erfolgt allein unter dem Einfluss gewisser Solventien. Je nach der Wahl derselben kann die Isomerisation diese oder jene Richtung annehmen: Benzol, Chloroform, Ligroïn begünstigen die Entstehung bezw. die Conservirung des α-Hydrazons, Alkohol und Wasser dagegen die des Anderen. Durch Auswahl sinngemässer Krystallisationsmittel ist daher nach Belieben jede der beiden Modificationen erhältlich.

Ordnet man die Medien nach Maassgabe ihrer Isomerisationswirkung, so ergiebt sich eine Reihenfolge

$$\underbrace{\text{Benzol, Chloroform, Ligroïn}}_{\alpha} \text{ — Aether — } \underbrace{\text{Alkohol, Wasser}}_{\beta}$$

welche im Wesentlichen mit der von Claisen[2]), Wilhelm Wislicenus[3]) und Hantzsch[4]) in Bezug auf die Isomerisationswirkung bei ihren bekannten Tautomerieuntersuchungen festgestellten übereinstimmt. In allen Fällen steht die Tautomerisationsrichtung in einem bestimmten, bereits von Wislicenus besprochenen Zusammenhang mit dem Werth der Dielektricitätsconstante, in unserem Falle derart, dass die stärksten Dielektrica das β-Nitroformaldehydrazon, die schwächsten das Isomere begünstigen.

Wir haben bereits früher[5]) die Gründe erörtert, aus welchen wir die in Rede stehenden Körper als raumisomere Nitroformaldehydrazone:

$$\begin{array}{ll} H.C.NO_2 & H.C.NO_2 \\ \vdots & \vdots \\ N.NH.C_6H_5 & C_6H_5.HN.N \end{array}$$

ansprechen. Bestimmungen[6]) der molekularen Leitfähigkeit in Wasser, wässrigem Holzgeist und wässrigem Aethylalkohol ergaben für beide Substanzen die gleichen, äusserst geringen Werthe. Auch im refractometrischen Verhalten waren keine Unterschiede bemerkbar. Hr. Prof. Brühl, dessen Güte wir die betreffenden Versuche verdanken, schreibt uns darüber:

[1]) S. indess darüber loc. cit. S. 582.
[2]) Ann. d. Chem. 291, 30. [3]) ibid. 291, 179.
[4]) Diese Berichte 29, 2256 [1896]. [5]) Diese Berichte 34, 575 [1901].
[6]) Näheres in der Dissertation von O. Schmidt, Köln-Zürich 1898. Obwohl nach dem Verdunsten des Lösungsmittels jedesmal nur die β-Verbindung zurückblieb, darf doch der Vergleichswerth der Leitfähigkeitsbestimmungen kaum bezweifelt wurden, da dieselben bei 0^0 und unmittelbar nach erfolgter Auflösung ausgeführt wurden. Wäre das in Alkohol leicht lösliche α-Hydrazon ein Elektrolyt, so hätte das wohl in einem allmählichen Rückgang des μ-Werthes zum Ausdruck kommen müssen.

»Die Annahme, dass dem einen Isomeren die Hydrazon-, dem anderen die Azo-Form zugeschrieben werden kann, scheint durch das spectrische Verhalten, welches sich bei Beiden als vollkommen gleich erwies, ausgeschlossen zu sein. Denn nach allen Erfahrungen in der Spectrochemie der Stickstoffverbindungen darf es als höchst unwahrscheinlich bezeichnet werden, dass derartige Sättigungsisomere isospectrisch sein könnten. Da sowohl die eine wie die andere der Structurformeln $C_6H_5.NH.N{:}CH.NO_2$ und $C_6H_5.N{:}N.CH_2.NO_2$ die Existenz zweier Stereoisomeren zulässt, so glaube ich vielmehr, dass hier in der That Raumisomerie vorliegt«.

Wie obige Raumsymbole auf das α- und β-Nitroformaldehydrazon zu vertheilen sind, entzieht sich aus Mangel an experimentellen Anhaltspunkten der Beurtheilung. Vielleicht deutet der Umstand, dass das Phenylnitroformaldehydrazon nur in Form eines einzigen Individuums auftritt, daraufhin, dass der Bildung der Anticonfiguration

$$\begin{array}{l} C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.NO_2 \\ C_6H_5.HN.\overset{\cdot\cdot}{N} \end{array}$$

sterische Hemmungen im Wege stehen; ertheilt man dem phenylirten Nitroformaldehydrazon die Synformel, so wird man letztere auch dem α-Nitroformaldehydrazon zuweisen dürfen, da dieses durch Löslichkeitsverhältnisse, Farbe, Krystallhabitus dem Phenylnitroformaldehydrazon sehr viel näher steht als die β-Verbindung. Wir halten es aber für nöthig hinzuzufügen, dass die Symbole der zwei Nitroformaldehydrazone, in welchen alle diese Betrachtungen gipfeln:

$H.\overset{\cdot\cdot}{C}.NO_2$	$H.\overset{\cdot\cdot}{C}.NO_2$
$N.NH.C_6H_5$	$C_6H_5.NH.\overset{\cdot\cdot}{N}$
»α« (Schmp. 75—76°)	»β« (Schmp. 85—86°)

und in noch höherem Grade die Symbole der übrigen Hydrazone sowohl in theoretischer wie experimenteller Beziehung auf etwas unsicherem Boden stehen[1]).

II. Nitrovalerianhydrazon[2]), $C_4H_9.C\begin{matrix}<^{NO_2}\\<_{N_2HC_6H_5}\end{matrix}$.

Dieses, aus Nitropentan und Diazobenzol entstehende Hydrazon existirt in Form von zwei Substanzen, deren gegenseitige Beziehungen

[1]) Vergl. diese Berichte **34**, 574. Es sei noch besonders hervorgehoben, dass die Hydrazone II—VI (aus äusseren Gründen) nicht so gründlich studirt werden konnten, wie es wünschenswerth gewesen wäre, daher unserer Beschäftigung mit diesen Körpern nur der Charakter einer vorbereitenden Untersuchung zukommt.

[2]) Auf diese wird im experimentellen Theil nicht mehr eingegangen, da sie von dem Einen von uns schon an anderer Stelle (diese Berichte **31**, 2632 [1898]) abgehandelt sind.

in jeglicher Hinsicht den eben beim niederen Homologen erörterten entsprechen, sodass eine besondere Discussion unnöthig ist.

$C_4H_9.C(NO_2)\!=\!N.NH.C_6H_5$	$C_4H_9.C(NO_2)\!=\!N.NH.C_6H_5$
»α« (Schmp. 51.5—52°) (orangeroth)	»β« (Schmp. 92.5—93°) (goldgelb).

Auch hier lässt sich α in β überführen, sowohl durch Erwärmen der trockenen Krystalle, wie durch Auflösen in Laugen und Wiederabscheidung durch Säuren, und auch hier ist eine wechselseitige Umwandlung durch Auswahl geeigneter Lösungsmittel möglich, indem Ligroïn die α, Alkohol die β-Form begünstigt.

III. Benzoylformaldehydrazon, $H.C<^{CO.C_6H_5}_{N_2H.C_6H_5}$,

aus Benzoylessigsäure und Diazobenzol (neben wenig Formazylmethylketon) erhältlich. Man beobachtet wieder ein niedrig schmelzendes, orangefarbiges, in Benzol leicht und rasch lösliches »α«-Hydrazon (Schmp.[1]) 114°) und ein bei 138° schmelzendes[2]), goldgelbes, in Benzol auffallend langsam lösliches »β«-Hydrazon. Beziehungen der Farbe, des Krystallhabitus, der Löslichkeit entsprechen ziemlich genau den bei den Nitroformaldehydrazonen beobachteten Erscheinungen. Auch die nach der Tautomerisationsrichtung angeordnete Lösungsmittelscala ist im Wesentlichen die oben mitgetheilte: Benzol und in noch ausgesprochenerem Maasse Ligroïn erzeugt bezw. erhält die α-, Alkohol und Aceton dagegen die β-Modification. Die Isomerisation erfolgt bei Benutzung des geeigneten Lösungsmittels in beiderlei Sinn so vollständig, dass die eine oder die andere Form ohne Schwierigkeit rein dargestellt werden kann.

Bei (nicht allzu kurzem) Schmelzen wandeln sich beide Isomeren bis zum Eintritt eines bestimmten Gleichgewichtszustandes wechselseitig in einander um; durch Verflüssigung und nachfolgende Abkühlung erhält man daher aus α- und aus β-Krystallen identisch gefärbte und identisch schmelzende Gemenge. Ein solches war auch das Benzoylformaldehydrazon, welches der Eine von uns im Jahre 1885 gemeinsam mit A. Calman beschrieben hat[2]).

Aus der Lösung des α- und des β-Körpers in alkoholischem Kali wird durch Säuren ein und dasselbe Product gefällt, welches entweder den Schmelzpunkt von β oder einer Mischung von β und α zeigt.

---

[1]) Vergl. den experimentellen Theil.

[2]) Diese Berichte 18, 2563 [1885].

IV. Benzoylformaldehyd-*m*-nitrophenylhydrazon,

$$HC\begin{cases} CO.C_6H_5 \\ N_2H.C_6H_4(NO_2)\,m \end{cases}$$

Aus Metanitrodiazobenzol und Benzoylessigsäure darstellbar. Die *α*-Verbindung bildet orangegelbe, in Benzol leicht lösliche, bei 139—140° schmelzende[1]) Nädelchen, die *β*-Verbindung orangebraune compacte Prismen vom Schmp. 149—150°; diese sind in Benzol sehr langsam, als solche anscheinend überhaupt nicht löslich. Ausserdem tritt vielleicht eine dritte Form (›γ‹) auf; sie bildet glanzlose, gelbweisse, moosartig aussehende Wärzchen.

Der *α*-Körper lässt sich durch anhaltende Behandlung mit kochendem Alkohol in den *β*- (oder *γ*)-Körper, dieser durch siedendes Benzol in die *α*-Form verwandeln.

α, *β* und *γ* zeigen — im nämlichen Bad geschmolzen — nach dem Wiedererstarren in der Regel denselben, von der Abkühlungsgeschwindigkeit etwas beeinflussten Schmelzpunkt und zwar den der *α*-Verbindung.

V. Benzoylformaldehyd-*o*-nitrophenylhydrazon,

$$HC\begin{cases} CO.C_6H_5 \\ N_2H.C_6H_4(NO_2)\,o \end{cases}$$

wurde aus Orthonitrodiazobenzol und Benzoylessigsäure erhalten. Die *α*-Form stellt orangerothe, baumartig verzweigte, bei 113° schmelzende[2]) Nädelchen, die *β*-Form lange, goldgelbe Nadeln vom Schmp.[2]) 141.5—142.5°, dar. Hier liegen die Verhältnisse insofern etwas anders wie bei den eben besprochenen Hydrazonen, als sich kein Lösungsmittel auffinden liess, dass den *β*-Körper einigermaassen vollständig zum *α* isomerisirt hätte; im besten Fall, so bei Anwendung von Benzol oder Aceton, erhielt man Gemische, aus welchen die *α*-Modification mechanisch ausgelesen werden musste. Deshalb können wir auch den Schmelzpunkt von 113° nicht ohne allen Vorbehalt angeben. Durch Behandlung mit Alkohol liess sich *α* in *β* umwandeln, dessen Reindarstellung keine Schwierigkeiten verursacht.

Durch Schmelzen kann *α* fast vollständig in *β* übergeführt werden.

VI. Benzoylformaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon,

$$HC\begin{cases} CO.C_6H_5 \\ N_2H.C_6H_4(NO_2)\,p \end{cases}$$

aus Paranitrodiazobenzol und Benzoylessigsäure herstellbar, trat immer nur in Form schwefelgelber, atlasglänzender, violetschimmernder Blättchen vom Schmp. 199—200° auf.

---

[1]) Auch hier ist der Schmelzpunkt (wie bei allen diesen Hydrazonen) etwas von der Erhitzungsart abhängig.

[2]) Vergl. den experimentellen Theil.

Ueberblickt man die Eigenschaften der unter I—V aufgeführten Paare von Isomeren, so ist eine ziemlich weitgehende Uebereinstimmung zwischen den Nitroacylhydrazonen (I und II) einerseits und den Benzoylformaldehydrazonen (III, IV, V), andererseits kaum zu verkennen. Stets sind die α- vor den β-Modificationen ausgezeichnet durch ihren relativ niedrigen Schmelzpunkt, ihre grössere Löslichkeit in gewissen Medien (z. B. Benzol), ihre mehr nach dem Roth hin liegende Färbung und ihre grössere Krystallisationsfähigkeit [1]).

Durch Erhitzen [1]), meist auch durch folgeweise Behandlung mit Aetzalkalien und Mineralsäuren, lassen sich die nieder schmelzenden α-Körper — sei es vollständig oder nur theilweise — zu den höher schmelzenden β-Körpern isomerisiren.

Benzol begünstigt durchgehends die α-, Alkohol aber die β-Form [2]).

Auf Grund der Analogie der Benzoylformaldehydrazone und ihrer nitrirten Substitutionsproducte mit den Nitroform- und den Nitrovalerald-Hydrazonen glauben wir, mit der bereits erwähnten Einschränkung, auch die ersteren als Raumisomere ansprechen zu dürfen; wir formuliren sie daher bis auf Weiteres als:

$$\begin{array}{ll} H.C.CO.C_6H_5 & H.C.CO.C_6H_5 \\ \vdots\!\!\!

untersucht werden). Auch dieser Umstand spricht vielleicht für die Raumisomerie der nachfolgend behandelten Körper.

Experimenteller Theil.

I. Nitroformaldehydrazone, $HC\begin{cases}NO_2\\N.NHC_6H_5\end{cases}$

Ueber Darstellungsart[1]) und Eigenschaften[2]) der isomeren Nitroformaldehydrazone ist bereits an anderer Stelle berichtet worden; es erübrigt noch, ihre wechselseitigen Umwandlungen zu erörtern.

Umwandlung der Isomeren durch Erhitzen.

α-Nitroformaldehydrazon schmilzt — in ein auf etwa 70° vorgeheitztes Bad getaucht — klar und scharf bei 74.5—75.5°. Steigert man aber die Temperatur der Heizflüssigkeit ganz allmählich von etwa 20° an, so wird der Schmelzpunkt in Folge theilweiser Isomerisation unscharf und bei 75° findet keine vollständige Verflüssigung statt. Geschmolzener und wiedererstarrter α-Körper zeigt bei abermaligem Erhitzen den Schmelzpunkt des β-Isomeren (84.5—85.5°). Letzteres verändert sich, in ein auf 70° vorgewärmtes Bad getaucht, bei weiterer Temperaturerhöhung nicht vor 84.5—85.5°; alsdann verflüssigt es sich vollständig.

α-Nitroformaldehydrazon lagert sich also beim Erhitzen in die β-Form um.

Das

Verhalten der Isomeren gegen »indifferente« Lösungsmittel

ist in der Dissertation des Einen von uns[3]) ausführlich in tabellarischer Form aus einander gesetzt; wir begnügen uns mit folgenden Angaben:

α wird durch Benzol kaum verändert, durch Chloroform und durch hochsiedendes Ligroïn[4]) nur spurenweis, durch Aether zum geringen Theil und durch absoluten oder verdünnten Alkohol vollständig in β umgelagert.

β wird durch Benzol zum grössten Theil, durch Chloroform und ebenso durch Ligroïn (bei längerem Kochen) fast vollständig zu α isomerisirt. Durch Alkohol wird es nicht verändert.

Die elektrische Leitfähigkeit der Isomeren

ist von dem Einen von uns (O. Schmidt) im Züricher Universitätslaboratorium unter freundlicher Beihülfe von Hrn. Dr. Schall unter-

[1]) Diese Berichte 33, 2060 [1900]. [2]) Diese Berichte 34, 580 [1901].

[3]) O. Schmidt, Zürich-Köln, 1898, S. 58—61.

[4]) Nur in einem einzigen Fall (unter mehreren Dutzend) schied sich beim Erkalten der Ligroïnlösung β aus.

sucht und vor längerer Zeit in seiner Dissertation genau beschrieben worden[1]). Es hat sich gezeigt, dass weder die α- noch die β-Form den Strom irgendwie erheblich leitet.

Ueber die Natriumsalze der Isomeren und ihr Verhalten gegen Säuren ist bereits an anderer Stelle berichtet[2]).

II. Phenylnitroformaldehydrazon, $C_6H_5.C\begin{cases}NO_2\\N.NHC_6H_5\end{cases}$,

aus Diazobenzol und Phenylnitromethan leicht erhältlich[3]) und auch unter den Producten der Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan[4]) aufgefunden, wurde immer nur in einer Form (Schmp. 101.5—102.5°) beobachtet. Wir wandten alle beim Nitroformaldehydrazon mit Erfolg benutzten Isomerisationsmethoden an, ohne jemals Andeutungen von Umlagerung wahrzunehmen.

III. α- und β-Benzoylformaldehydrazon, $C_6H_5.CO.CH:N.NHC_6H_5$,

entsteht, wie der Eine von uns im Jahre 1885[5]) nachgewiesen hat, bei der Einwirkung von Benzoylessigsäure auf Diazobenzol; die damals beschriebene Substanz war ein Gemisch der beiden (wahrscheinlich Raum-) Isomeren. Zur Darstellung empfehlen wir folgendes Verfahren:

27 g Benzoylessigester werden durch 24-stündige Berührung mit einer Lösung von 10 g Kali in 190 g Wasser bei gewöhnlicher Temperatur verseift und dann (nach eventueller Filtration durch ein Nassfilter) einer aus 13.1 g Anilin bereiteten essigsauren Diazoniumlösung (Chlorid + Kaliumacetat + Essigsäure) hinzugefügt. Der alsbald ausfallende gelbrothe Niederschlag wird bis zur Schmelzpunktsconstanz unter Benutzung von Thierkohle aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Die so zu erhaltenden, hell goldgelben, bronceglänzenden, kleinen Blättchen bezeichnen wir als β-Benzoylformaldehydrazon; sie schmelzen je nach der Erhitzungsgeschwindigkeit innerhalb der Grenzen 136° und 140°.

0.1246 g Sbst.: 0.3435 g CO_2, 0.0654 g H_2O. — 0.1419 g Sbst.: 0.3913 g CO_2, 0.0693 g H_2O.

$C_{14}H_{12}ON_2$. Ber. C 75.00, H 5.40.
Gef. » 75.57, 75.21, » 5.83, 5.43.

---

[1]) Zürich-Köln 1898, S. 64 u. f. [2]) Diese Berichte 34, 582 [1901].
[3]) Hollemann, Rec. d. trav. chim. des Pays-Bas 13, 409.
[4]) Diese Berichte 33, 2050 u. 2055 [1900].
[5]) Diese Berichte 18, 2563 [1885].

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Alkohol.
K = 11.5.

Sbst. in g	Lös.-Mittel in g	Siedep.-Erhöh. in Graden	Mol.-Gew.
0.1064	47.691	0.015	223
0.1910	47.691	0.019	242
0.3779	47.691	0.042	217

Mol.-Gew. ber. = 224.

Ausser Benzoylformaldehydrazon entsteht bei der Wechselwirkung zwischen Benzoylessigsäure und Diazoniumacetat auch etwas Formazylphenylketon[1]) $C_6H_5.CO.C<^{N.NHC_6H_5}_{N:NC_6H_5}$, im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5.CO.C<^{H}_{N.NH.C_6H_5} + C_6H_5N_2OH = C_6H_5.CO.C<^{N_2C_6H_5}_{N.NHC_6H_5} + H_2O.$$

Beim Umkrystallisiren des Rohproductes aus Alkohol scheidet es sich zusammen mit dem Benzoylformaldehydrazon aus; da es specifisch leichter ist als Letzteres, so kann es durch Abschlämmen unschwer entfernt werden.

Die

Ueberführung von β- in α-Benzoylformaldehydrazon

kann durch längeres Kochen mit Benzol oder besser Ligroïn bewirkt werden; Ersteres führt nur theilweise, Ligroïn dagegen vollständige Isomerisation herbei.

α-Benzoylformaldehydrazon stellt orangefarbige, zu Rosetten angeordnete, derbe und lange Prismen oder hemimorphe, trapezförmige Krystalle mit violettem Oberflächenschimmer dar, über deren Form uns Hr. Prof. Grubenmann folgende Mittheilung macht:

»Rhombische, langprismatische Krystalle (110) ∞P, mit sehr schwachem (100) ∞P $\bar{\infty}$; durch Vorherrschen eines Paares paralleler Prismenflächen können die Krystalle scheinbar tafelig werden. Endabgrenzung stumpfpyramidal oder domatisch.

$^{110}/_{\bar{1}10} = 124^0 \parallel c$, grüngelb
$^{110}/_{\bar{1}10} = 56^0 \perp c$, orange
optische Axenebene ∥ (001) 0P.«

Der Schmelzpunkt liegt je nach der Erhitzungsart innerhalb der Grenzen 114° und 117°.«

0.1079 g Sbst.: 0.2980 g CO_2, 0.0552 g H_2O. — 0.1220 g 0.3361 g CO_2. 0.0596 g H_2O.

$C_{14}H_{12}ON_2$. Ber. C 75.00, H 5.40.
Gef. » 75.32, 75.13, » 5.68, 5.43.

[1]) Diese Berichte 25, 3551 [1892].

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol.
K = 50.

Sbst. in g	Lös.-Mittel in g	Erniedrigung in g	Mol.-Gew.
0.2553	19.7	0.320°	202
0.4493	19.7	0.546°	209
0.5504	19.7	0.664°	210

Mol.-Gew. ber. = 224.

Verhalten der Isomeren gegen »indifferente« Lösungsmittel.

Die α-Verbindung ist in Benzol und Ligroïn leichter, oder — besser gesagt — rascher löslich wie die β-Verbindung; gegenüber Aceton und Alkohol sind keine erheblichen Unterschiede bemerkbar.

β-Benzoylformaldehydrazon ist als solches in Ligroïn anscheinend fast garnicht löslich; erst bei anhaltendem Kochen tritt Lösung ein. Beim Erkalten krystallisirt unter passend gewählten Concentrationsverhältnissen nichts aus; es hat sich die in Ligroïn leicht lösliche α-Verbindung gebildet.

Das Verhalten der Isomeren gegen (fünf verschiedene) Lösungsmittel ist aus der Tabelle in der Schmidt'schen Dissertation (S. 146—151) ersichtlich. Die nach der Isomerisationswirkung angeordnete Reihe ist folgende:

$$\underbrace{\text{Alkohol, Aceton}}_{\beta}\ \text{Benzol}\ \underbrace{\text{Ligroïn, Petroleum}}_{\alpha}$$

Die Art der Abkühlung zeigte sich ohne Einfluss.

α wird durch Petroleum (Schmp. 140—150°) oder hochsiedendes Ligroïn nicht verändert, durch Benzol nur zum kleinen Theil, durch Aceton und durch Alkohol fast vollständig in β umgelagert.

β wird durch Petroleum oder hochsiedendes Ligroïn fast vollständig, durch Benzol nicht ganz, durch Aceton und durch Alkohol nur in ganz geringem Betrag in α verwandelt.

Verhalten der Isomeren gegen Temperaturerhöhung.

Durch Erhitzen sowohl der α- wie der β-Verbindung entsteht ein im Gleichgewicht befindliches Gemisch von α und β, welches je nach der Erhitzungsart etwa zwischen 126° und 128° schmilzt:

Sowohl α- wie β-Benzoylformaldehydrazon wurden 15 Minuten auf 130—140° erhitzt und dann langsam abgekühlt; die Schmelze erstarrte zu einer orangegelben Krystallmasse, welche in beiden Fällen bei 125—126° schmolz und dasselbe Aussehen hatte.

Die α-Verbindung (0.1 g) wurde eine halbe Stunde auf 120° erwärmt, zwischendurch aber mehrere Male wieder zum Erstarren gebracht. Die erkaltete, harte, gelbe Schmelze verflüssigte sich scharf

bei 127°. Das Verhalten gegen Ligroïn, worin sie sich grossentheils schwer löste, zeigte die Anwesenheit von β an. Durch längeres Kochen mit diesem Lösungsmittel verwandelte sich das bei 127° schmelzende Gemisch in fast reines α-Benzoylformaldehydrazon, welches nach dem Verdunsten in orangegelben Krystallen vom Schmp. 110—111° (α Typ 113—114°) zurückblieb.

Durch längeres Liegen isomerisirt sich die α-Verbindung bisweilen; eine bei 113—114° schmelzende, also reine Probe war im Verlauf von fünf Jahren beim Verweilen im Präparatenglas unter Beibehaltung der äusseren Form in das Isomere vom Schmp. 136° übergegangen, eine andere Probe dagegen zeigte sich nach dreieinhalbjährigem Aufbewahren unverändert.

Verhalten des Natriumsalzes gegen Säuren.

Benzoylformaldehydrazon ist eine äusserst schwache Säure; von wässrigem Natron wird es nur ganz spärlich aufgenommen; in alkoholischer Lauge löst es sich mit rother, in reinem Alkohol mit gelber Farbe. Beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Hydrazon + 1 Mol. Natriumäthylat hinterbleibt das Salz in Form kleiner, rother Nädelchen, welche durch die Luftkohlensäure und durch Wasser zerlegt werden.

Um die dem Natriumsalz wohl zu Grunde liegende Enolform

$$C_6H_5.NH.N{:}C{:}\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle \cdot}{C}}.C_6H_5$$

aufzusuchen, haben wir 0.25 g des ersteren mit trockenem, 1 Mol. Salzsäure enthaltendem Benzol unter Eiskühlung versetzt. Die abfiltrirten Krystalle — kleine gelbe Prismen — schmolzen wie das oben erwähnte Gemisch von α und β (bei 126°) und zeigten auch das nämliche Aussehen.

Als 0.1 g β-Verbindung in 5 ccm Alkohol, welcher Natriumäthylat enthielt, gelöst und dann unter Eiskühlung in überschüssige verdünnte Salzsäure eingetragen wurde, entstand eine gelbe, wiederum bei 127° schmelzende Fällung; dass dieselbe ein Gemisch von α und β war, geht daraus hervor, dass sie bei längerem Kochen mit Ligroïn vollständig in α-Benzoylformaldehydrazon überging. In einem andern Fall schmolz die mit Säuren ausgefällte Substanz — gleichviel ob man von α oder β ausgegangen war — bei 140°; α hatte sich also vollständig in β umgelagert. Die Isomerisation scheint hier in ähnlicher Weise wie bei dem Nitroformaldehydrazon[1]) von schwer controllirbaren Factoren beeinflusst zu werden.

[1]) Diese Berichte 34, 582 [1894].

IV. α- und β-Benzoylformaldehyd-orthonitrophenylhydrazon,

$C_6H_5.CO.CH:N.NH.C_6H_4(NO_2)$.

27 g Benzoylessigester werden in der oben angegebenen Weise mit wässrigem Kali verseift und darauf einer Lösung von Orthonitrophenyldiazoniumacetat hinzugefügt. Letztere wird hergestellt, indem man 19.4 g Orthonitranilin in 56 ccm concentrirter Salzsäure mit 9.8 g Natriumnitrit (in wenig Wasser) diazotirt und dann in eine Lösung von 61 g Natriumacetat in 300 g Wasser einträgt.

Das anfangs roth und harzig, später gelb und flockig ausfallende Hydrazon wird mit öfter erneuertem Eis durchgeknetet und bis zur Schmelzpunktsconstanz aus Alkohol-Aceton umkrystallisirt.

Die so erhaltenen, prächtig goldgelben, glänzenden Nadeln — wir bezeichnen sie als β-Benzoylformaldehydorthonitrophenylhydrazon — schmelzen, in ein auf 100° vorgeheiztes Bad getaucht, bei 145.5—146.5°; erhitzt man von 20° an in etwa 10 Minuten auf 140°, so liegt der Schmelzpunkt bei 141.5—142.5°. Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Krystalle mit orangerother, warme, nicht zu verdünnte Natronlauge mit hellrother Farbe auf.

0.2112 g Sbst.: 0.4861 g CO_2, 0.0861 g H_2O. — 0.1507 g Sbst.: 0.3462 g CO_2, 0.0632 g H_2O.

$C_{14}H_{11}O_3N_3$. Ber. C 62.45, H 4.10.
Gef. » 62.77, 62.65, » 4.53, 4.66.

Kryoskopische Moleculargewichtsbestimmung in Benzol, K = 50.

Subst. in g	Lös.-Mittel in g	Erniedrigung in Graden	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_3$ = 269
0.1566	27.09	0.109	265	
0.1561	21.39	0.149	245	
0.2512	21.39	0.230	255	

Wenn man die Lösung des β-Hydrazons in Eisessig, Aceton, Benzol verdunsten lässt, scheiden sich neben der β-Verbindung orangerothe, dendritisch angeordnete Nädelchen des isomeren α-Körpers aus, welche innerhalb der Grenzen 113—117° (je nach der Erhitzungsart) schmelzen. Diese Schmelzpunktsangabe kann freilich nicht auf absolute Genauigkeit Anspruch machen, da man die α-Verbindung nicht durch Umkrystallisiren (wobei sie sich wieder zu β isomerisirt) reinigen kann. In Aceton und Benzol ist sie leichter löslich wie das Isomere.

Von warmen Aetzlaugen wird α anscheinend leichter gelöst wie β.

Verhalten der Isomeren gegen Lösungsmittel.

0.5 g β mit 5 ccm Benzol ½ Stunde gekocht. Beim Erkalten scheidet sich ein grosser Theil β fast unverändert aus. Die Mutterlauge hinterlässt

beim Verdunsten ein Gemisch von β (145.5—146.5°) und α (113°). Letzteres schmolz trüb, erstarrte beim Abkühlen rasch und schmolz wieder erhitzt wie β, nämlich bei 145—146°.

Als 0.2 g β in 20 ccm Benzol gelöst wurden, welche 0.016 g Chlorwasserstoff enthielten, hinterblieb beim Verdunsten ein Gemisch von etwa gleichen Theilen α (115°) und β (145—146°). Ersteres schmolz unscharf und verflüssigte sich, nachdem es erstarrt war, bei abermaligem Erhitzen bei 135—135.5°.

Nachdem 0.2 g β eine Stunde lang mit 10 ccm Xylol gekocht waren, hinterblieb beim Verdunsten ein Gemisch von α (111°) und β (139—139.5°). Ersteres schmolz nach dem Erstarren bei 147—147.5°, also wie β.

0.2 g β wurden $1^1/_2$ Stunden mit hochsiedendem Ligroïn erhitzt. Beim Erkalten krystallisirte der weitaus grösste Theil als unverändertes β aus. Die Mutterlauge hinterliess als Verdunstungsrückstand ein Gemisch von α und β (115—131°).

0.7 g wurden mit 7 ccm Eisessig 45 Minuten gekocht. Beim Erkalten krystallisirten orangegelbe Nadeln vom Schmp. 139°. Das Filtrat gab bei theilweisem Eindunsten sowohl α (113°) wie β (139—139.5°). Die allerletzte Mutterlauge lieferte, nachdem sie noch eine Minute im Sieden erhalten war, reines β (145.5—146.5°).

0.5 g β wurden in Aceton gelöst. Als die Flüssigkeit bei Winterkälte im Schwefelsäureexiccator eindunstete, hinterblieb ein Gemisch von sehr viel β (146°) mit wenig α (113—114°); letzteres wurde nach Möglichkeit mechanisch entfernt und das Uebrigbleibende abermals der gleichen Behandlung mit Aceton unterworfen; man erhielt wieder ein Gemisch der Isomeren: bei nochmaliger Wiederholung wieder das gleiche Resultat.

Wenn man α mit Alkohol kocht und die Lösung verdunsten lässt, bleibt nur oder fast nur β zurück.

Verwandlung von α in β durch Erhitzen.

Die verflüssigte α-Verbindung erstarrt bei der Schmelztemperatur (113—117°) bald wieder unter Aufhellung der Farbe und schmilzt nun, weiter erhitzt, etwa wie das geschmolzene und wieder erstarrte Isomere (bei 139—140°, bisweilen etwas niederer, bei 137—138°). Auch bei längerem Liegen scheint sich α grösstentheils zu isomerisiren; eine anfangs bei 114° schmelzende Probe sinterte nach $3^1/_2$ Jahren bei dieser Temperatur ganz wenig und schmolz vollständig erst bei 137—138°.

Als 0.5 g β in 20 ccm Alkohol, in welchem 0.05 g Natrium gelöst waren, aufgenommen und dann in eisgekühlte Salzsäure gegossen wurden, entstand eine hellgelbe, krystallinische, bei 121—122° schmelzende Fällung, welche eine Mischung von β mit wenig α zu sein schien.

V. α- und β-Benzoylformaldehyd-metanitrophenylhydrazon,

$$C_6H_5.CO.CH:N.NH.C_6H_4.NO_2.$$

Die klare, aus 13.5 g Benzoylessigester, 5 g Kali und 95 ccm Wasser hergestellte Lösung von benzoylessigsaurem Kalium wurde einer eisgekühlten Diazoniumacetatlösung hinzugefügt, welche unmittelbar vorher aus 9.7 g Metanitranilin, 4.9 g Natriumnitrit, 16.5 g concentrirter Salzsäure und 30 g Natriumacetat bereitet worden war. Der sofort (unter schwacher Gasentwickelung) ausfallende Niederschlag — harzfreie, orangefarbige Flocken — stellt ein Gemisch von Benzoylformaldehyd-*m*-nitrophenylhydrazon und dem aus diesem unter der Einwirkung des Diazoniumsalzes sich bildenden

Dimetadinitroformazylphenylketon,

$$C_6H_5.CO.C\begin{cases}N.NH.C_6H_4.NO_2\\ N:N.C_6H_4.NO_2\end{cases},$$

dar. Die Fällung wurde nach 10 Minuten abfiltrirt, mit Eiswasser gewaschen und wiederholt mit ungenügenden Mengen Alkohol ausgekocht. Die in letzterem Lösungsmittel sehr schwer lösliche Formazylverbindung bleibt als dunkelrothes, bei etwa 190° schmelzendes Pulver zurück, welches nach zweimaliger Krystallisation aus siedendem Xylol rein ist und bei 210° unter Zersetzung schmilzt. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit violetter Farbe auf.

0.1493 g Sbst.: 0.3160 g CO_2, 0.0512 g H_2O. — 0.1445 g Sbst.: 0.3062 g CO_2, 0.0488 g H_2O.

$C_{20}H_{14}O_5N_6$. Ber. C 57.42, H 3.35,
Gef. » 57.72, 57.79, » 3.81, 3.75.

Aus dem alkoholischen Filtrate des Formazylkörpers wird durch Wasser ein gelbbrauner Körper gefällt, welcher sich durch oftmalige Krystallisation aus kochendem Ligroïn und Benzol in hell orangegelbe, metallisch glänzende Nädelchen von violettem Oberflächenschimmer verwandeln lässt. Wir bezeichnen die bei 139—140° (schnell erhitzt 1—2° höher) schmelzende Verbindung als

α-Benzoylformaldehydmetanitrophenylhydrazon.

0.1396 g Sbst.: 0.3195 g CO_2, 0.0546 g H_2O.

$C_{14}H_{11}O_3N_3$. Ber. C 62.45, H 4.10.
Gef. » 62.42, » 4.35.

Durch längeres Kochen mit Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel wird α in

β-Benzoylformaldehydmetanitrophenylhydrazon

umgelagert. Aus Alkohol scheiden sich zwei scharf von einander unterschiedene Formen aus:

1. weisslich-gelbe, glanzlose, moosartig angeordnete Wärzchen[1]) (»γ«-Modification),

2. prächtig orangebraune, compacte, bouquetartig angeordnete Nadeln mit blauviolettem Schimmer und starkem Diamantglanz (β-Modification). Schmelzpunkt je nach Erhitzungsart zwischen 149° und 152°.

Ob die eine oder die andere Modification auskrystallisirt, scheint von Zufälligkeiten abhängig zu sein; meist traten beide nebeneinander auf. Sie können zur Hauptsache mechanisch getrennt werden. Analyse des β-Körpers:

0.1605 g Sbst.: 0.3680 g CO_2, 0.0607 g H_2O.

$C_{14}H_{11}O_3N_3$. Ber. C 62.45, H 4.10.
Gef. » 62.53, » 4.20.

Die Rückverwandlung von β (oder γ) in α ist leicht mittels Ligroïn-Benzol herbeizuführen:

0.1 g β wurden mit 10 ccm Ligroïn eine halbe Stunde und, da noch keine völlige Lösung eingetreten war, nach Zusatz von 10 ccm Benzol weitere 50 Minuten gekocht. Die Flüssigkeit wurde nun in zwei Hälften (a und b) getheilt.

a) in eine eisgekühlte Schaale gegossen. Es krystallisirte reine α-Verbindung aus, welche durch Sieden mit Alkohol und Verdunstenlassen des Lösungsmittels in ein Gemisch von viel β und sehr wenig γ übergeführt wurde.

b) langsam abgekühlt. Es erschien reines α, auch die Mutterlauge hinterliess nur dieses.

Die Art der Abkühlung ist demnach auch hier ohne Einfluss auf die Isomerisation.

α ist in Benzol viel löslicher wie β; letzteres scheint darin als solches überhaupt nicht löslich zu sein; wenn es nach längerem Kochen von Benzol aufgenommen ist, so krystallisirt beim Verdunsten α aus.

Bei der Einwirkung von Säuren auf die alkoholisch-wässrigen Lösungen der Benzoylformaldehyd-*m*-nitrophenylhydrazone scheinen eigenthümliche, noch näher zu untersuchende Verhältnisse obzuwalten.

Wenn man α oder β (oder γ) nach dem Schmelzen und Wiedererstarren nochmals erhitzt, beobachtet man meist bei allen den gleichen Schmelzpunkt und zwar den von α; β lagert sich also beim Verflüssigen um.

---

[1]) Die weissgelben Wärzchen (γ) haben wir bisher nicht untersucht; meist schmolzen sie genau übereinstimmend mit α, in andern Fällen wie β oder aber zwischen α und β. Ein Gemisch von (α + γ) und (β + γ) wurde gleichzeitig mit γ im selben Bad erhitzt: (α + γ) und γ schmolzen bei 140° (wie α), (β + γ) aber bei 150° (wie β).

VI. Benzoylformaldehyd-paranitrophenylhydrazon,

$$C_6H_5.CO.CH{:}N.NH.\langle\rangle NO_2,$$

ist nur in einer Form beobachtet worden. Zu seiner Darstellung combinirt man *p*-Nitrophenyldiazoniumacetat mit Benzoylessigsäure in der bei den Isomeren angegebenen Weise. Aus 5 g Benzoylessigester entstanden 3.5 g Rohproduct vom Schmp. 194°; nach mehrmaliger Krystallisation aus heissem Xylol (Thierkohle) war es rein.

Atlasglänzende, schwefelgelbe, stark verfilzte Blättchen von violettem Oberflächenschimmer. Schmp. 199—200°, bei langsamem Erhitzen 1° niedriger. Concentrirte Schwefelsäure löst mit orangerother Farbe.

0.2044 g Sbst.: 0.4674 g CO_2, 0.0779 g H_2O.

$C_{14}H_{11}O_3N_3$. Ber. C 62.45, H 4.10.

Gef. » 62.36, » 4.24.

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

---

309. Eug. Bamberger und Jac. Grob: Zur Kenntniss des Benzaldehydphenylhydrazons.

(Eingegangen am 19. Juni 1901.)

Der Eine von uns hat bei früherer Gelegenheit[1]) die Gründe entwickelt, welche ihn veranlassten, die von V. Meyer entdeckten Producte der Einwirkung von Diazokörpern auf Nitroparaffine, die sogenannten »Arylazonitroparaffine«, als Nitroaldehydrazone,

$$R.C\langle^{NO_2}_{N.NH\,Ar'}$$

zu betrachten, und in derselben Arbeit gezeigt, dass man die genetischen Beziehungen zwischen den »Arylazonitroparaffinen« und den Hydrazinbasen auf directem Wege, nämlich durch eine im Sinne der Gleichung

$$CH_3.C\langle^{NO_2}_{N.NH.C_6H_5} + H_2O = CH_3.C\langle^{OH}_{N.NH.C_6H_5} + HNO_2$$

»Phenylazonitroäthan« — Acetylphenylhydrazin (tautomere Form)

sich vollziehende Hydrolyse nachweisen kann.

Inzwischen fanden wir, dass diese Beziehungen in noch viel einfacherer Weise experimentell realisirbar sind: man kann die V. Meyer'schen »Azonitroparaffine« durch directe Nitrirung von Aldehydrazonen darstellen. Als wir Benzaldehydphenylhydrazon in eis-

[1]) Diese Berichte 31, 2626 [1898].

essigsaurer Lösung bei niederer Temperatur mit nitrosen Gasen behandelten, erhielten wir ein Mononitroderivat, welches sich als mit dem Product der Einwirkung von Diazobenzol auf Phenylnitromethan,

$$C_6H_5.C\begin{matrix}<^{NO_2}\\ <_{N.NH.C_6H_5}\end{matrix},$$

identisch erwies; der der Gleichung

$$C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_5 + N_2O_3 = C_6H_5.\underset{NO_2}{\overset{\cdot}{C}}:N.NH.C_6H_5 + HNO_2$$

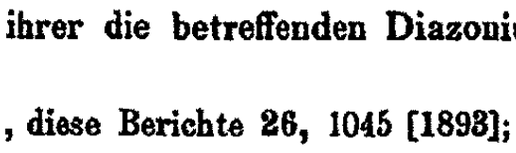
entsprechende Nitrirungsprocess spielt sich also nicht im Benzolkern, sondern am aliphatischen Kohlenstoffatom ab.

Wie man sieht, führt die Nitrosirung bei der von uns gewählten Versuchsanordnung zu wesentlich anderm Resultat wie bei Anwendung einer ätherischen oder ligroïnischen Lösung von Amylnitrit, welche Benzaldehydrazon bekanntlich zu Dibenzal-diphenylhydrotetrazon,

$$\begin{matrix}C_6H_5.CH:N.\dot{N}.C_6H_5\\ C_6H_5.CH:N.\dot{N}.C_6H_5\end{matrix},$$

oxydirt[1]).

Gleichzeitig wird bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die eisessigsaure Lösung des Benzaldehydrazons auch der Benzolkern nitrirt, denn als Begleiter des Phenylnitroformaldehyd-Phenylhydrazons trifft man dessen *p*-Nitroderivat,



eine Substanz, deren Constitution wir auf synthetischem Wege bestimmten — durch Darstellung des nämlichen Products aus Phenylnitromethan und *p*-Nitrodiazobenzol.

Neben den beiden »aliphatisch nitrirten« Hydrazonen erhielten wir aus Benzaldehydrazon und salpetriger Säure auch Benzaldehyd und die Diazoniumsalze des Anilins und des *p*-Nitranilins. Offenbar wird ein Theil des Ausgangsmaterials in Benzaldehyd-*p*-Nitrophenylhydrazon,

$$C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_4.(NO_2),$$

verwandelt und dieses sowohl wie das nichtnitrirte Hydrazon wird dann (theils am aliphatischen Kohlenstoffatom nitrirt, theils) hydrolytisch in Benzaldehyd einerseits und Phenylhydrazin bezw. dessen *p*-Nitroderivat andrerseits zerlegt; da die Hydrazinbasen aber durch die salpetrige Säure bekanntlich diazotirt werden,

$$Ar.NH.NH_2 \longrightarrow Ar.N_2.NO_3,$$

so erhält man statt ihrer die betreffenden Diazoniumsalze.

---

[1]) v. Pechmann, diese Berichte 26, 1045 [1893]; 27, 2920 [1894].

Für die Frage nach dem Mechanismus des Processes:

$$C_6H_5.CH{:}N.NH.C_6H_5 \xrightarrow{N_2O_3} C_6H_5.\underset{\displaystyle NO_2}{\overset{\displaystyle |}{C}}{:}N.NH.C_6H_5$$

$$\text{resp. } C_6H_5.\underset{\displaystyle NO_2}{\overset{\displaystyle |}{C}}{:}N.NH.C_6H_4(NO_2)$$

ist es von Wichtigkeit, dass es durch rechtzeitige Unterbrechung desselben gelingt, ein gut krystallisirendes, aber sehr zersetzliches Zwischenproduct[1]) festzuhalten, welches im Sinne der Gleichung

$$C_6H_5.CH{:}N_2H.C_6H_5 + N_2O_3 = C_{13}H_{10}N_4O_3 - 2H$$

entsteht und das Nitrosoderivat des Benzaldehyd-Paranitrophenylhydrazons,

$$C_6H_5.\underset{\displaystyle NO}{\overset{\displaystyle |}{C}}{:}N.NH.C_6H_4.NO_2,$$

darstellt. Eingehende Untersuchungen über Aldehydrazone, welche später in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Pemsel veröffentlicht werden sollen, haben gezeigt, dass in diesen Körpern das Methinwasserstoffatom der Atomgruppe $-CH{:}N_2H.C_6H_5$ sowohl durch das Nitroso- wie durch das Nitroradical ersetzt werden kann.

Experimenteller Theil.

In die eisgekühlte Suspension von 2 g Benzaldehydrazon in 25 g Eisessig wurden in mässig starkem Strom und unter beständigem Schütteln die aus Salpetersäure (D. 1.3—1.35) und Arsenik entwickelten nitrosen Gase geleitet. Die Farbe der nach 10—15 Minuten klar gewordenen, braunen Flüssigkeit verändert sich allmählich durch Roth und Orange in Gelbgrün. Aus der so gefärbten Lösung scheiden sich gebliche, kurz prismatische Krystalle ab, die sich in wenigen Minuten stark vermehren, um allmählich wieder abzunehmen und nach etwa (insgesammt) einstündigem Einleiten ganz zu verschwinden. Die inzwischen tief grasgrün gewordene, klare Flüssigkeit wird in 50 ccm Eiswasser gegossen und von dem dabei ausfallenden orangegelben, allmählich sich röthenden und zu einem halbfesten Harz erstarrenden Oel nach einstündigem Stehen bei 0° abfiltrirt (Filtrat F). Das Harz wird mit Eiswasser durchgeknetet und so lange ausgewaschen, bis im Filtrat mit alkalischem α-Naphtol keine Diazoniumsalze mehr nachweisbar sind; erwärmt man es nun mit 10 ccm Alkohol kurze Zeit auf schwach erhitztem Wasserbad, so wird es hart und krystallinisch und kann gut auf der Pumpe abgesaugt werden. Rückstand A (1.5 g), Schmelzpunkt zwischen 95° und 100°. Die alkoholische Decklauge setzt bei freiwilligem Verdunsten neben Benzaldehyd rothe, krystallinische Parthien A′ ab.

[1]) Das zur Zeit von Hrn. Lootscher untersucht wird.

Phenylnitroformaldehydrazon, $C_6H_5.C\begin{cases}NO_2\\ N.NH.C_6H_5\end{cases}$.

20 g des Rohproducts A — erhalten aus 26 g, in Portionen zu je 2—3 g mit Salpetrigsäureanhydrid behandeltem Benzaldehydphenylhydrazon — werden mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Alkohol (75 ccm) erwärmt, heiss filtrirt, scharf abgesaugt und mit warmem Alkohol ausgewaschen. Der grösste Theil des in der Ueberschrift bezeichneten Körpers geht dabei mit öligen Beimengungen ins Filtrat über, während das Phenylnitroformaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon zur Hauptsache zurückbleibt (β).

Aus dem dunkelrothen Filtrat scheidet sich in reichlicher Menge ein allmählich erstarrendes, braunrothes, intensiv nach Benzaldehyd riechendes Oel aus, von welchem noch vor vollständigem Erkalten abdecantirt wird. Die davon getrennte Flüssigkeit giesst man, nachdem sie mit der warmen alkoholischen Lösung der aus der oben erwähnten Decklauge erhaltenen Krystalle A' vereinigt ist, in eisgekühlte, halbnormale Natronlauge; nach einigen Minuten wird filtrirt und aus dem Filtrat das Phenylnitroformaldehydrazon unter Eiskühlung mit Salzsäure in hellgelben, zusammenklebenden und sich bald röthenden Flocken ausgefällt. Es wird durch Krystallisation aus kochendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Ausbeute an analysenreiner Substanz 2—3 g aus 20 g A.

Intensiv bronzeglänzende, orangerothe oder auch bräunlich-rothe Blättchen bezw. flache Nadeln vom Schmp. 101.5—102.5°.

0.2021 g Sbst.: 0.4788 g CO_2, 0.0792 g H_2O. — 0.1672 g Sbst.: 25.45 ccm N (11.5°, 730 mm).

$C_{13}H_{11}O_2N_3$. Ber. C 64.73, H 4.6, N 17.40.
Gef. » 64.61, » 4.35, » 17.43.

Das Präparat wurde durch directen Vergleich mit einer aus Phenylnitromethan und Diazobenzol dargestellten Controllsubstanz identificirt; es zeigte die für Phenylnitroformaldehydrazon so charakterischen Erscheinungen der allmählichen Selbstzersetzung[1]).

Phenylnitroformaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon,

$$C_6H_5.C\begin{cases}NO_2\\ N.NH.\langle\bigcirc\rangle NO_2.\end{cases}$$

Wenn man den Filterrückstand β mittels 500 ccm siedendem Alkohol in Lösung bringt und ganz kurze Zeit mit Thierkohle behandelt, so scheiden sich beim Erkalten 5 g Krystalle aus (Schmp. 138—139°), welche das Nitrohydrazon in fast reinem Zustand darstellen.

[1]) Bamberger, Schmidt und Levinstein, diese Berichte 33, 2052 [1900].

Zum Zweck der Analyse wurden sie noch einmal aus kochendem Alkohol (Thierkohle) umgelöst. Identisch mit dem aus Phenylnitromethan und *p*-Nitrodiazobenzol erhältlichen Präparat (s. Anhang).

Dunkel orangerothe[1]), verfilzte, seidenglänzende feine Nadeln, unter starkem Aufschäumen in einem auf 135° vorgeheizten Bad bei 140.5° — bei langsamem Erwärmen tiefer — schmelzend[2]). Löslichkeit:

Alkohol heiss ziemlich schwer, kalt recht schwer. Aether schwer, auch warm. Aceton leicht. Chloroform sehr leicht heiss, ziemlich leicht kalt. Ligroïn heiss mässig leicht, kalt sehr schwer. Die Lösungen sind auffallend hell gefärbt.

0.1871 g Sbst.: 0.3735 g CO_2, 0.0565 g H_2O. — 0.1856 g Sbst.: 0.3175 g CO_2. 0.0564 g H_2O. — 0.1628 g Sbst.: 27.4 ccm N (11°, 731.5 mm).

$C_{13}H_{10}O_4N_4$. Ber. C 54.54, H 3.49, N 19.58.
Gef. » 54.44, 54.58, » 3.34, 3.37, » 19.35.

Die dunkelorangerothe, ätzalkalische Lösung, aus welcher sich das Hydrazon auf Zusatz von Säure in gelben Flocken ausscheidet, zersetzt sich rasch beim Erwärmen. wie man an der Bildung reichlicher Mengen von Nitrit verfolgen kann.

Lässt man die alkoholischen Krystallisationsmutterlaugen freiwillig verdunsten, so erhält man ausser weiteren Mengen von Phenylnitroformaldehyd-*p*-Nitrophenylhydrazon noch ein Gemisch von (wenigstens zwei) in Alkalien unlöslichen Körpern[3]), deren Natur wegen Materialmangel unaufgeklärt blieb.

Die

. Nitrate des Phenyldiazoniums und p-Nitrophenyldiazoniums

befinden sich im wässrigen Filtrat F. Lässt man dasselbe nach Zusatz einiger ccm concentrirter Salzsäure einige Stunden bei 0° stehen, so fallen schwefelgelbe Flocken (0.03 g aus 2 g Benzaldehydhydrazon) aus. Die von denselben abfiltrirte Lösung scheidet beim Eingiessen in alkalisches β-Naphtol einen braunrothen Farbstoff (0.5—0.6 g) ab, ein Gemisch von Phenylazo- und *p*-Nitrophenylazo-Naphtol, von welchen das letztere ohne weiteres rein erhalten wird, wenn man den Niederschlag aus kochendem Benzol umkrystallisirt; es erscheint beim Abkühlen in dunkel braunrothen, stark bronzeglänzenden Nadeln, im Schmelzpunkt (249°) und auch im übrigen mit dem bekannten *p*-Nitrophenylazo-β-Naphtol identisch.

---

[1]) Dünnere Krystalle sind orangegelb.

[2]) Ist das Bad nur auf 120° vorgeheizt, so schmilzt der Körper schon bei 136.5°; bei noch langsamerem Erwärmen würde er noch tiefer schmelzen.

[3]) J. Grob, Dissert. S. 99, Zürich 1899.

0.2173 g Sbst.: 0.5203 g CO_2, 0.0811 g H_2O.

$C_{10}H_6(OH).N_2.C_6H_4.NO_2$. Ber. C 65.53, H 3.75.
Gef. » 65.30, » 4.10.

Aus der Benzol-Mutterlauge erhält man zunächst weitere Mengen des] nitrirten Farbstoffs, dann Gemische desselben mit Phenylazonaphtol, welche durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol zerlegt werden müssen; man liest die Krystalle des Phenylazonaphtols nach Möglichkeit aus und reinigt sie schliesslich durch weitere Krystallisation aus siedendem Alkohol und aus siedendem Ligroïn. Schliesslich erhält man glänzende, hellrothe Nadeln, die sich mit Natronlauge nicht mehr violett färben, also vollständig von Nitrofarbstoff befreit sind, aber gleichwohl 1.5—2° niedriger schmelzen[1]) als ein Controllpräparat reinen Phenylazo-β-naphtols. Dass es sich nur um letzteres handeln kann, ist auf Grund aller Eigenschaften des Farbstoffs und auf Grund folgender Analyse zweifellos:

0.1044 g Sbst.: 0.2943 g CO_2, 0.0478 g H_2O.

$C_{10}H_6(OH).N_2.C_6H_5$. Ber. C 77.42, H 4.84.
Gef. » 76.88, » 5.09.

Der nitrirte Farbstoff entsteht in sehr viel grösserer Menge wie der nichtnitrirte.

Die kurz erwähnten, schwefelgelben Flocken (0.03 g) schmelzen bei 98—99°, lösen sich in Aetzlaugen mit bordeauxrother Farbe und fallen auf Säurezusatz mit gelber Farbe wieder aus. Kocht man sie mit Ligroïn, so entweichen nitrose Gase und beim Erkalten krystallisirt eine gegen 185° schmelzende Substanz. Zur Reindarstellung und zur näheren Untersuchung jener gelben Flocken fehlte es an Material.

Anhang.

Synthese des Phenylnitroformaldehyd-*p*-Nitrophenylhydrazons.

Zum Beweis, dass der aus Benzaldehydphenylhydrazon und Salpetrigsäureanhydrid erhaltene Körper $C_{13}H_{10}N_4O_4$ das in der Ueberschrift bezeichnete Hydrazon ist, stellten wir dasselbe durch tropfenweises Vermischen eisgekühlter, äquimolekularer Lösungen von Isophenylnitromethannatrium und *p*-Nitrodiazobenzolnitrat dar. Die alsbald ausfallenden, eigelben Krystallflocken sind fast analysenrein und

[1]) Bei 128—129°; der Typ bei 130—130.5°; die Mischung bei 130°.

zeigen, einmal aus heissem Alkohol umkrystallisirt, alle oben für den Körper $C_{13}H_{10}N_4O_4$ angegebenen Eigenschaften. Die Ausbeute entspricht ziemlich genau der Gleichung:

$$C_6H_5CH{:}NOONa + C_6H_4(NO_2).N_2.NO_3 = NaNO_3 + C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.NO_2 \quad N_2H.C_6H_4.(NO_2)$$

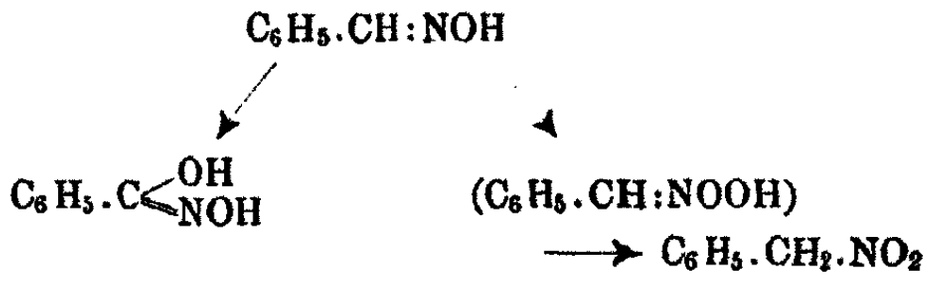
Zürich. Analyt. chem. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

310. Eugen Bamberger und Thor Scheutz: Ueber Oxydation aromatischer und aliphatischer Aldoxime

[II. Mittheilung über Oxydation von Oximen von E. Bamberger.)

(Eingegangen am 19. Juni 1901.)

Wie der Eine von uns vor etwa Jahresfrist[1]) mitgetheilt hat, kann Benzaldoxim mittels Sulfomonopersäure (Caro's Reagens) sowohl zu Benzhydroxamsäure wie zu Phenylnitromethan oxydirt werden.



Wir haben inzwischen festgestellt, dass dieser Oxydationsverlauf — *zum mindesten*, was die Umwandlung der Aldoxime in Hydroxamsäuren betrifft — eine der ganzen Klasse der Aldoxime eigenthümliche und daher zu ihrem Nachweis verwendbare Reaction ist.

I. Aromatische Aldoxime.

Zur

Oxydation des Benzaldoxims

ist nachzutragen, dass bei bestimmter Versuchsanordnung ausser den früher[1]) erwähnten Oxydationsproducten auch Benzonitril entsteht. Es fand sich zusammen mit Dibenzenylazoxim, Benzaldehyd u. s. w. unter den neutralen Stoffen vor und wurde durch (fractionirte) Dampfdestillation und durch Behandlung mit Natriumbisulfit (Beseitigung des Benzaldehyds) gereinigt. Die Verseifbarkeit zu Benzoësäure und Ammoniak durch kochende, doppelt normale Natronlauge bewies,

[1]) Diese Berichte 33, 1781 [1900].

dass das vorliegende, äusserst leicht mit Dampf flüchtige Oel Benzonitril war.

Aus 23 g Benzaldoxim liessen sich, nachdem sie 87 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit 1050 ccm mittels Pottasche neutralisirter Sulfomonopersäurelösung (7.2 g activem Sauerstoff) unter Zusatz von 70 g gepulvertem Kaliumbicarbonat geschüttelt waren, nicht mehr als etwa 0.2 g Benzonitril abscheiden. 21 g Benzaldoxim blieben unverändert.

Um die früher ausgesprochene Vermuthung, dass bei der Oxydation des letzteren auch Phenylnitrolsäure, $C_6H_5.C\begin{matrix}NOH\\NO_2\end{matrix}$, entsteht, auf ihre Richtigkeit zu prüfen, haben wir nochmals 28 g Benzaldoxim $2^1/_2$ Stunden lang bei 50° mit 1000 ccm neutralisirter Sulfomonopersäurelösung (= 7.5 g activem Sauerstoff) turbinirt und ohne Rücksicht auf die sonstigen Reactionsproducte auf jene Substanz hingearbeitet, in welcher wir die Nitrolsäure vermutheten. Sie fand sich zusammen mit der Benzoësäure vor und zwar in den Mutterlaugen, die beim Umkrystallisiren der letzteren aus heissem Wasser erhalten werden. Dieselben wurden durch einen Dampfstrom von der noch darin befindlichen Benzoësäure befreit, eingeengt und erschöpfend ausgeäthert. Der Aetherrückstand (0.2 g) erstarrte erst im Verlauf mehrerer Wochen zu gelblich-weissen Krystallen, welche — gründlich auf Thon verrieben — fast ganz weiss wurden und sich nun aus ganz wenig Wasser umkrystallisiren liessen. Man erhielt weisse, spielend in warmem und leicht in kaltem Wasser lösliche Nädelchen, welche von Aetzlaugen mit dunkelrother, auf Säurezusatz wieder verschwindender Farbe aufgenommen werden — leider in so winziger Menge, dass von der Analyse Abstand genommen werden musste. Ob Phenylnitrolsäure vorlag, können wir daher nicht mit Bestimmtheit sagen.

Oxydation des Anisaldoxims[1]).

(Nach Versuchen von Hrn R. Seligmann.)

20 g Anisaldoxim wurden in Portionen zu je 5 g mit je 115 ccm Sulfomonopersäurelösung (mit Pottasche neutralisirt und 1 g activen

[1]) Zur Darstellung des Anisaldoxims bringe man 10 g Anisaldehyd und 39—40 g 30-procent. Natron in einen Scheidetrichter und gebe dazu innerhalb einer Stunde 7.9 g Hydroxylamin unter fortwährendem Schütteln; nach Zusatz von etwa 1 g scheiden sich allmählich weisse Krystalle ab, die man durch wenig Wasser in Lösung bringt. Zum Schluss verdünnt man etwas und leitet, nachdem die nun fast klare Lösung zuvor durch mehrmaliges Ausäthern gereinigt ist, Kohlensäure ein; das Oxim scheidet sich, direct bei 62—64° schmelzend, in einer Menge von 9.1 g ab; weiteres (wenig) kann dem Filtrat durch Aether entzogen werden. Diese Vorschrift dürfte empfehlenswerther sein als die bisherigen.

Sauerstoff enthaltend) unter Rückflusskühlung und beständigem Schütteln auf dem Drahtnetz zum Kochen erhitzt; da ein Vorversuch ergeben hatte, dass nach 25 Minuten die Anishydroxamsäurereaction ihr Maximum erreicht hatte, kühlte man die Lösung nach dieser Zeit ab und trennte sie von dem schwarzen, auf dem Boden des Kolbens lagernden Oel (O. s. später) durch ein angefeuchtetes Hartfilter. Das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat enthielt ausser unverändertem Anisaldoxim

Anissäure, Anishydroxamsäure, Anisaldehyd.

Es wurde zehn Mal mit Benzol ausgeschüttelt, welches Anishydroxamsäure nur spurenweise, die beiden andern Substanzen aber fast vollständig aufnimmt. Wässrige Schicht = L_1.

Der Rückstand des Benzolextracts — 4.4 g eines braunen Oeles — liess sich durch Behandlung mit stark verdünnter Natronlauge (N) und Aether in Anissäure einerseits, Anisaldoxim und Anisaldehyd andererseits zerlegen. Letztere beiden (3.25 g) fanden sich im Aetherauszug vor und wurden mittels 40-procentiger Natriumbisulfitlösung getrennt. Der aus dieser regenerirte Anisaldehyd (1.03 g) kam als Phenylhydrazon zur Abscheidung: weisse, glänzende, bei 122.5° (corr.) schmelzende Blättchen, mit einem Vergleichspräparat in allen Stücken identisch. Die nicht vom Bisulfit angegriffene Parthie (1.4 g gelbes Oel) wurde mit Natronlauge gewaschen (welche nur ganz wenig aufnahm) und mit Dampf destillirt; im Rückstand blieb 0.3 g Anisaldoxim[1]), während 0.2 g desselben Körpers und 0.15 g Anisaldehyd in das Destillat übergingen; diese 0.15 g konnten durch abermalige Behandlung mit saurem, schwefligsaurem Natrium abgetrennt werden.

Die Natronlauge N schied beim Ansäuern (Gasentwicklung und Geruch nach salpetriger Säure) eine gelbliche Fällung ab; sie bestand zur Hauptsache aus Anissäure und wurde mit dem noch zu besprechenden Hauptantheil dieser Säure vereinigt.

L_1 enthält Anishydroxamsäure und wenig Anissäure. Es wurde im Hagemann'schen Apparat mit Aether extrahirt. Nachdem der ätherische Auszug auf dem Wasserbade von einem erheblichen Theil des Lösungsmittels befreit war, schieden sich schon in der Wärme schwach röthliche Krystalle ab, durch die typische Eisenreaction als Hydroxamsäure charakterisirt. Sie schmolzen constant bei 157°, krystallisirten aus erkaltendem Wasser oder Xylol in glänzenden, weissen Blättchen und erwiesen sich auch im Uebrigen als reine Anishydroxamsäure. Das ätherische Filtrat hinterliess einen halbfesten Rückstand, welcher aus kochendem Wasser umkrystallisirt,

[1]) Dasselbe verflüchtigt sich, wie ein besonderer Versuch lehrte, nur sehr langsam mit Wasserdampf.

weisse seidenglänzende Nadeln von Anissäure (Schmp. 183° corr.) lieferte; in der Mutterlauge derselben befand sich noch eine weitere Partbie Anishydroxamsäure; sie kam als Kupfersalz zur Abscheidung.

Anisnitril und Anisylnitromethan.

Das eingangs erwähnte Oel O, durch Waschen mit heissem Wasser von aller Anishydroxamsäure befreit, enthielt Anissäure, Anisaldoxim, Anisylnitromethan, Anisnitril und Körper unbekannter Natur. Man digerirte es mit 100 ccm doppelt normaler Natronlauge eine viertel Stunde lang bei mässiger Wärme, um es dann durch ein genässtes Hartfilter zu filtriren. (Filtrat = W). Das Ungelöste wurde von Aether nur theilweise aufgenommen (Aetherlösung = Sa); dem darin nicht löslichen schwarzen Theer liessen sich durch Ligroïn zwei in weissen Nadeln krystallisirende Substanzen entziehen, welche indess wegen Substanzmangel nicht völlig rein erhalten wurden.

Der Destillationsrückstand von Sa — 3 g rothes Oel — gab an Wasserdampf ein Gemenge von Anisaldehyd und Anisnitril ab. Beide wurden mit Aether gesammelt und durch Natriumbisulfit getrennt. Der Anisaldehyd (1 g) kam wieder als Phenylhydrazon (Schmp. 122.5° corr.) zur Abscheidung. Das Anisnitril (0.55 g) — lange, weisse, haarfeine, constant bei 59° schmelzende Nadeln — erwies sich in jeder Beziehung mit einem Sammlungspräparat identisch; es wurde überdies durch die Verseifungsproducte (Ammoniak und Anissäure vom Schmp. 183°) charakterisirt. Der Rückstand der Dampfdestillation enthielt ein rothes, beim Abkühlen erstarrendes Oel, das sich bei wiederholter Krystallisation aus heissem Ligroïn, dann aus Alkohol und aus verdünnter Essigsäure in dünne, glasglänzende, schwach rosa gefärbte (gegen 133° schmelzende) Nadeln verwandelte; ihre geringe Menge liess keine genauere Untersuchung zu.

Das »Filtrat W« gab beim Durchschütteln mit Aether an diesen 0.45 g eines mit einigen Krystallen durchsetzten Oeles ab, dem sich die letzteren — vermuthlich durch Luftoxydation erzeugte Anissäure — durch wenig alkalisirtes Wasser entziehen liessen. Das Zurückbleibende erwiess sich bei der Behandlung mit Natriumbisulfit und mit Phenylhydrazin als Anisaldehyd; Schmelzpunkt des Hydrazons 122.5° (corr.).

Die aldehydfreie alkalische Lösung wurde mit Kohlensäure gesättigt und das dabei ausfallende, dunkle, zähflüssige Oel durch erschöpfendes Ausäthern beseitigt. (Wässrige Schicht W_1). Den nach Entfernung des Aethers hinterbleibenden Destillationsrückstand (4.3 g) behandelte man einige Zeit mit Wasserdampf, wobei 0.3 g Anisaldoxim zurückblieben, während sich der übrige Theil dieser Substanz sowie Anisylnitromethan verflüchtigten. Beide wurden dem Condensat durch Aether entzogen (3 g), einige Zeit mit stark verdünnter Natron-

lauge geschüttelt und nun durch Aether getrennt; derselbe nahm das sehr schwach saure Anisaldoxim (1.4 g) auf (als solches und in Form seiner Spaltungsproducte — Anisaldehyd und Hydroxylamin — erkannt), während das Anisylnitromethan $C_6H_4(OCH_3).CH_2.NO_2$ in der Lauge verblieb und erst nach der Uebersättigung mit Kohlensäure in den Aether überging. Man erhielt 0.93 g des Nitrokörpers als schwach gelbliches, leicht mit Dampf flüchtiges und bei kurzem Schütteln rückstandslos in Aetzlaugen lösliches Oel.

0.1213 g 9 ccm N (16.5°, 711 mm).

$C_9H_9O_3N$. Ber. N 8.38. Get. 8.05.

Anisylnitromethan zeigt die Konowalow'sche Reaction[1]): seine alkalische Lösung scheidet auf Zusatz von Ferrichlorid ein intensiv violettbraunes Eisensalz ab, welches übrigens schwierig in Aether löslich ist, da derselbe beim Schütteln eine nur schwache Färbung annimmt.

Zur besseren Charakterisirung des (bisher unbekannten) Nitrokörpers verwandelten wir ihn in das prächtig krystallisirende

Anisylnitroformaldehydrazon,

$CH_3O.C_6H_4.C(NO_2):N_2H.C_6H_5$,

das sich als anfänglich hellgelbes, bald orangeroth und halbfest werdendes Oel ausschied, als eine frisch bereitete, alkalische Lösung des Anisylnitromethans (0.6 g) langsam in eine eisgekühlte Lösung von Diazoniumacetat eintropfte, welche soviel Essigsäure enthielt, dass sie nach Schluss des Versuchs noch Lackmus röthete. Das halbfeste Oel wurde abfiltrirt, mit Eiswasser gründlich ausgewaschen und mit wenig Alkohol angerührt, wobei es zu einem harten Krystallbrei erstarrt.

Anisylnitroformaldehydrazon scheidet sich aus erkaltendem Alkohol in diamantglänzenden, ziegelrothen oder auch rubinrothen Nadeln aus, welche bei 113.5 — 114° (corr.) unter Gasentwickelung schmelzen (Bad auf 105° vorgeheizt). Verdünnte Aetzlaugen nehmen sie mit orangerother Farbe auf; beim Erwärmen zersetzt sich die Lösung unter Trübung, Entfärbung und Bildung von Nitrit. Etwas stärkere Natronlauge scheidet das Natriumsalz in bronzeglänzenden Nadeln ab. Löslichkeit:

Alkohol kalt schwierig, heiss leicht. — Benzol sehr leicht. — Chloroform oder Aceton spielend. — Aether ziemlich leicht. — Ligroin heiss leicht, kalt recht schwer. — Petroläther heiss wenig, kalt kaum.

Wenn man die Krystalle auf dem Uhrglas mit concentrirter Schwefelsäure verreibt, entsteht eine rothviolette Lösung; beim Stehen

[1]) Diese Berichte 28, 1851 [1895].

an der Luft bildet sich allmählich durch Wasseranziehung eine blaugrüne Randzone.

0.1500 g — 0.3426 g CO_2, 0.0656 g H_2O — 0.1218 g 17.3 ccm N (16°, 728 mm).

$C_{14}H_{13}O_3N_3$. Ber. C 61.99, H 4.79, N 15.49.
Gef. » 62.29, » 4.85, » 15.74.

Die nach Abtrennung des Anisaldoxims und des Anisylnitromethans zurückbleibende carbalkalische Lösung »W_1« enthält die Hauptmenge der Anissäure[1]); sie wurde in bekannter Weise isolirt und durch Krystallisation aus kochendem Wasser (Thierkohle) gereinigt: lange, diamantglänzende, stark lichtbrechende Nadeln vom Schmp. 183° (corr.), identisch mit einem Controllpräparat.

Aus 20 g Anisaldoxim erhält man:

Anisaldoxim (unverändert)	2.2 g	Anisnitril	0.55 g
Anisaldehyd	2.6 »	Anisylnitromethan	0.93 »
Anissäure	2.9 »	Verschiedene Körper unbekannter Natur	0.5 »
Anishydroxamsäure (roh)	4.2 »		

Oxydation des Metanitrobenzaldoxims.

4.4 g Metanitrobenzaldoxim wurden mit 100 ccm (neutralisirter) Sulfomonopersäurelösung (0.77 g activem Sauerstoff) unter Rückflusskühlung und beständigem Schütteln zum Kochen erhitzt. Da die Hydroxamsäurereaction nach 15 Minuten an Stärke nicht mehr zuzunehmen schien, kühlte man die Lösung nach dieser Zeit ab und beseitigte das schwere, am Boden abgeschiedene Oel (R) durch Filtriren; es wurde mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und die Waschflüssigkeiten mit dem Filtrat vereinigt. Letzteres extrahirte man, nachdem es angesäuert war, zuerst einige Male mit Benzol, dann erschöpfend mit Aether. Benzoiextract = B. Aetherextract = A.

A hinterliess einen Rückstand, welcher, aus kochendem Xylol unter Thierkohlezusatz umkrystallisirt, in weissen, constant bei 151° schmelzenden Nädelchen (0.2 g) erschien. Dieselben erwiesen sich als mit *Metanitrobenzhydroxamsäure*[2]), von der uns Hr. Prof. Werner eine Probe zur Verfügung stellte, in jeder Beziehung identisch. Auch unser Präparat gab die typische Eisenreaction der Hydroxamsäuren und das für diese Körperklasse charakteristische, schwer lösliche Kupfersalz.

Der Rückstand von B bildete ein weisses, durch Krystallisation aus siedendem Wasser leicht zu reinigendes Krystallpulver (2.4 g) —

[1]) und vielleicht ganz geringe Mengen Anisylnitromethan. Als die rohe Anissäure aus kochendem Wasser umkrystallisirt wurde, trat geringe Zersetzung und Geruch nach salpetriger Säure auf, was auf eine Beimengung schliessen lässt.

[2]) Werner und Skiba, diese Berichte 32, 1663 [1899].

durch den Schmelzpunkt von 141° und alle übrigen Eigenschaften als *Metanitrobenzoësäure* charakterisirt.

Das Oel R erstarrte bereits beim Auswaschen zu gelblich weissen Brocken (1.8 g); man krystallisirte sie erst aus siedendem Ligroïn, dann aus heissem Alkohol um und erhielt schliesslich schwach gelbliche, in den genannten Lösungsmitteln schwer, in Petroläther und Benzol fast garnicht, in Aceton leicht lösliche Nädelchen vom Schmp. 147.5—149.5° (uncorr.).

0.1500 g Sbst.: 0.294 g CO_2, 0.0369 g H_2O. — 0.0789 g Sbst.: 12.2 ccm N (14°, 720 mm).

$C_{14}H_8O_5N_4$. Ber. C 53.85, H 2.57, N 17.94.
Gef. » 53.47, » 2.73, » 17.2.

Da die Zusammensetzung dieses Körpers der Formel $C_{14}H_8N_4O_5$ entspricht und da er unter analogen Umständen aus Metanitrobenzaldoxim entsteht wie das Dibenzenylazoxim aus Benzaldoxim, so dürfte er als das Dinitroderivat des Letzteren,

$$C_6H_4(NO_2).C:N$$
$$\quad\quad\quad

sich das Oxim zu Essigsäure. Bei Anwendung grösseren Versuchsmaassstabes würde es vermuthlich gelingen, auch Acetonitril nachzuweisen.

Acethydroxamsäure, $CH_3.C\begin{matrix}NOH\\OH\end{matrix}$.

Nachdem die Lösung von 3.2 g Acetaldoxim in 275 ccm neutralisirter und dann mit 5 g gepulvertem Natriumbicarbonat versetzten Caro'scher Lösung (entsprechend 1.78 g activem Sauerstoff), 5 Tage bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, wurde sie von unorganischen Salzen abfiltrirt, schwach mit Essigsäure angesäuert und mit Kupferacetat versetzt; es fielen 1.1 g acethydroxamsaures Kupfer aus, das in alkoholischer Suspension mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Das im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure hinreichend eingeengte Filtrat des Kupfersulfids schied die Acethydroxamsäure auf Zusatz von Aether in bouquetartig gruppirten, seideglänzenden Nadeln ab, welche genau wie ein zum Vergleich hergestelltes Präparat — bei 58—59° schmolzen und den von Hoffmann angegebenen, der Formel $CH_3.C(OH):NOH + {}^1/_2H_2O$ entsprechenden Stickstoffgehalt zeigten[1]).

0.1163 g — 18 ccm N (19.5°, 712 mm).

Ber. N 16.66. Gef. N 16.56.

Zum Umkrystallisiren der Acethydroxamsäure eignet sich — beiläufig bemerkt — siedendes Benzol oder siedender Essigäther. Die auf Zusatz von Eisenchlorid zur wässrigen Lösung auftretende violettrothe Farbe schlägt durch concentrirte Salzsäure in Gelbbraun um, kehrt aber beim Verdünnen mit Wasser (natürlich geschwächt) wieder zurück.

Nitroäthan, $CH_3.CH_2.NO_2$.

Zum Zwecke des Nachweises und der Abscheidung dieses immer nur in sehr geringer Menge auftretenden Körpers müssen besondere Oxydationsbedingungen eingehalten werden. Eine Mischung von 14 g Acetaldoxim und 900 ccm neutralisirter Sulfomonopersäurelösung (8.33 g activen Sauerstoff enthaltend) wurde etwa 20 Minuten lang zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten 5—6 Mal ausgeäthert. Der mit Hülfe einer Bredt'schen Colonne abdestillirte Aether hinterliess 6.9 g eines grösstentheils aus Essigsäure bestehenden Oeles, welches die V. Meyer'sche Reaction des Nitroparaffine deutlich zeigte. Zur Abscheidung des darin enthaltenen Nitroäthans nahm man einen Theil des Aetherrückstandes in verdünnter Natronlauge auf, um ihn dann langsam in eine mit überschüssigem Eisessig ver-

[1]) Diese Berichte 22, 2854 [1889], s. auch Miolati, diese Berichte 25, 699 [1892].

setzte Diazoniumacetatlösung bei 0° eintropfen zu lassen[1]). Das als hell orangefarbiges, bald erstarrendes Oel ausfallende »Phenylazonitroäthan«,

$$CH_3.C\begin{matrix}<^{NO_2}\\<_{N_2H.C_6H_5}\end{matrix},$$

wurde mit Eiswasser gewaschen und bis zur Schmelzpunktsconstanz aus siedendem Alkohol (Thierkohle) umkrystallisirt. Die auf diese Weise erhaltenen goldgelben Blättchen stimmten mit einem Vergleichspräparat in Bezug auf Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften so genau überein, dass sie nicht analysirt zu werden brauchten.

Die Hauptmenge des Acetaldoxims verfällt der Oxydation zu Essigsäure und salpetriger Säure, bezw. Salpetersäure. Sowohl die durch Ausäthern von Nitroäthan befreite Lösung, wie der nicht zur Combination mit Diazobenzol verwendete Theil des Aetherrückstandes wurden so lange mit Dampf destillirt, bis das Condensat Lackmus nicht mehr röthete.

Zur Neutralisation des Uebergegangenen waren 1607 ccm $^n/_{10}$-Kali[2]) erforderlich, welchen annähernd 10 g Essigsäure entsprechen würden; ein Theil der Base wird natürlich zur Sättigung der Salpetersäure verbraucht.

Nicht unerwähnt soll bleiben, dass beim Vermischen des Caro-schen Reagens mit Acetaldoxim ein stechender Geruch und eine himmelblaue, beim Schütteln in Aether übergehende, und beim Erwärmen rasch verschwindende Farbe auftritt; der Träger dieser, auf eine *C*-Nitrosoverbindung[3]) hindeutenden Erscheinung tritt in so winziger

[1]) Diese Berichte 31, 2629 [1898].

[2]) Dabei ist der für die Combination mit Diazobenzol benutzte Antheil des Aetherrückstands mitgerechnet.

[3]) Vielleicht Nitrosoäthylalkohol, $CH_3.C\begin{matrix}<^{NO}\\<_{H}\\<_{OH}\end{matrix}$, durch Umlagerung von $CH_3.C\begin{matrix}<^{NOOH}\\<_{H}\end{matrix}$ entstehend. Auf der Bildung solcher Nitrosoalkohole beruht möglicher Weise auch die himmelblaue Färbung, welche nach Hantzsch (diese Berichte 29, 2252) die ätherische Lösung der Isonitrokörper auf Zusatz von Acetylchlorid oder Salzsäuregas annimmt, und die gleiche Ursache mag die grüne (nach meinen Beobachtungen grünstichig himmelblaue, sehr rasch verschwindende) Farbe haben, welche nach Nef's Angabe (Ann. d. Chem. 280, 267) beim Zusatz alkalischer Nitroäthanlösung zu Mineralsäuren auftritt.

Bei der Oxydation von Acetoxim mit Caro'scher Lösung, die ich noch genauer zu studiren beabsichtige, bemerkt man ebenfalls stechenden Geruch und eine himmelblaue, ziemlich vergängliche Färbung, vielleicht durch Nitrosoisopropylalkohol, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C\begin{matrix}<^{NO}\\<_{OH}\end{matrix}$ (Umlagerungsproduct von $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C:NOOH$) bedingt. Bamberger.

Menge auf, dass unsere Bemühungen zu seiner Isolirung erfolglos blieben.

Oxydation des Propionaldoxims.

Propionhydroxamsäure, $C_2H_5.C\begin{matrix}NOH\\OH\end{matrix}$.

1 g Propionaldoxim blieb 15 Stunden lang der Einwirkung von 55 ccm des neutral reagirenden, Caro'schen Reagens (0.42 g activem O) bei Zimmertemperatur überlassen. Die alsdann abermals neutralisirte Lösung schied auf Zusatz von Kupferacetat propionhydroxamsaures Kupfer ab, welches, in üblicher Weise zerlegt, die freie Säure lieferte: weisse, büschelartig gruppirte Nadeln (aus Alkohol-Aether) vom constanten Schmelzpunkt 85°, in allen Stücken mit einem nach Miolati[1]) hergestellten Vergleichspräparat identisch. Typische Eisenreaction.

Zum Zweck des Nachweises, dass Propionaldoxim auch zu *Nitropropan* oxydabel ist, schüttelten wir einige Tropfen des ersteren mit einer wenig überschüssiges Bicarbonat enthaltenden Lösung von Sulfomonopersäure; nach 10 Minuten trat die V. Meyer'sche Nitropropanreaction nicht intensiv, aber sehr deutlich auf.

Oxydation des Valeraldoxims.

Valerhydroxamsäure, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.C\begin{matrix}NOH\\OH\end{matrix}$.

Nachdem 1 g Valeraldoxim 15 Stunden lang mit 40 ccm neutralisirter Caro'scher Lösung (0.32 g Sauerstoff) bei Zimmertemperatur durchgeschüttelt war, fiel auf Zusatz von Kupferacetat zur abermals neutralisirten Flüssigkeit ein grünes Kupfersalz aus, welches — der Eisenreaction nach zu schliessen — dasjenige der bisher unbekannten Valerhydroxamsäure sein musste. Das Salz wurde in alkoholischer Suspension mit Schwefelwasserstoff entkupfert; beim Einengen des Schwefelkupferfiltrats im Vacuum über Schwefelsäure krystallisirten flache, schneeblumenähnliche, weisse Nadeln aus, welche durch Krystallisation aus kochendem Benzol oder Ligroïn oder durch Zusatz von Petroläther zur ätherischen Lösung leicht zu reinigen sind. Schmelzpunkt 73.5—76°. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aceton, Aether[2]) und Wasser — schwer in Benzol und Ligroïn in der Kälte, ziemlich leicht bei Siedetemperatur, und fast garnicht in Petroläther; beim Erkalten der Lösungen krystallisirt die Säure in der Regel (ganz wie Rhodanguanidin) in perlmutterglänzenden, sich fettig anfühlenden Blättern oder breiten Nadeln. Sie zeigt die typische Eisenreaction, welche auch hier bei Zusatz von concentrirter Salzsäure verschwindet, um beim Verdünnen mit Wasser wieder zu erscheinen.

[1]) Diese Berichte 25, 700 [1892].

[2]) Die anderen aliphatischen Hydroxamsäuren (ebenso Benzhydroxamsäure) sind sehr wenig in Aether löslich.

Da die Valerianhydroxamsäure bisher nicht dargestellt war, bereiteten wir sie nach bekannter[1]) Methode, indem wir 2.5 g salzsaures Hydroxylamin (1 Mol.), in wenig Wasser gelöst, zuerst mit einer concentrirten Lösung von 3 g Natriumhydroxyd (2 Mol.), dann mit fast 15 g Valeriansäureäthylester (1 Mol.) versetzten. Nach etwa zehnstündigem Schütteln auf der Maschine war die Flüssigkeit homogen geworden, und nach der Neutralisation mit Salzsäure schied sich auf Zusatz von Kupferacetat eine grüne Fällung ab, durch deren in obiger Weise durchgeführte Zerlegung eine Säure erhalten wurde, welche mit der aus Valeraldoxim erhaltenen in jeder Beziehung identisch war.

0.1187 g Sbst., 12.9 ccm N (14°, 712 mm).

$C_5H_{11}NO_2$. Ber. N 11.96. Gef. N 11.94.

Dass bei der Oxydation des Valeraldoxims auch *Nitropentan* entsteht, wiesen wir durch einen Reagensglasversuch in der beim Propionaldoxim angegebenen Weise nach.

Oxydation von Isobutyraldoxim.

1 g des Oxims und 50 ccm neutralisirter Sulfomonopersäurelösung (0.37 g activer Sauerstoff), bei deren Mischung eine an Pseudonitrole erinnernde, grünblaue, beim Stehen allmählich verschwindende Farbe auftritt, blieben sich drei Tage lang bei Zimmertemperatur überlassen; die Hydroxamsäurereaction stellte sich bereits nach 10 Minuten sehr deutlich ein. Man fällte die *Isobutyrhydroxamsäure* aus schwach essigsaurer Lösung in Form des grasgrünen Kupfersalzes aus.

Der Nachweis des *Nitrobutans* erfolgte wie oben bei den anderen Aldoximen.

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

311. A. Gutbier: Ueber die Reduction des Phenylsenföls.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laborat. der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. Juni 1901.)

Bei einigen Reductionsversuchen, die ich in neutraler Lösung mittels des Aluminiumamalgams anstellte, machte ich vor ca. 1½ Jahren die Beobachtung, dass auch Phenylsenföl glatt mit diesem Reductionsmittel reagirt.

Da ich jetzt durch äussere Verhältnisse davon abgehalten bin, mich augenblicklich weiter mit dieser Reaction zu befassen, theile ich meine Ergebnisse hier kurz mit, indem ich mir aber vorbehalte, nach

[1]) Hantzsch, diese Berichte 27, 799 [1894].

Beendigung meiner jetzigen Arbeiten auf diese Reduction zurückzukommen und dieselbe auch auf die aliphatischen Senföle auszudehnen.

Bekanntlich werden die Senföle durch nascirenden Wasserstoff in saurer Lösung, aus Zink und Salzsäure bereitet, zu dem zugehörigen primären Amin und Thioformaldehyd nach der Gleichung:

$$R.N:CS + 2\,H_2 = R.NH_2 + CSH_2$$

reducirt.

Ich fand aber, dass Phenylsenföl durch nascirenden Wasserstoff in neutraler Lösung glatt in Diphenylsulfoharnstoff übergeführt wird, während nebenbei ein übelriechendes Gas entweicht, welches als Methylmercaptan angesprochen werden muss.

Diese Reduction vollzieht sich also in 2 Phasen, indem zuerst nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5.N:CS + 2\,H_2 = (C_6H_5.NH)_2CS + CSH_2$$

Sulfocarbanilid und Thioformaldehyd entstehen, welch' Letzterer aber noch während des Entstehens durch die enorme Reductionsfähigkeit des activirten Aluminiums zu Methylmercaptan weiter reducirt wird.

Zur Ausführung meiner Versuche verfuhr ich folgendermaassen:

Das nach den Vorschriften von H. Wislicenus[1]) dargestellte Aluminiumamalgam wurde in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen mit absolutem Aether überschüttet und hierzu eine ebenfalls ätherische Lösung von Phenylsenföl gegeben. Das Kölbchen wurde nun in ein mit kaltem Wasser angefülltes Gefäss gestellt, damit die überaus heftige Reaction ein wenig vermindert wird. Hierauf wurde durch das Kühlrohr etwas mehr als die berechnete Menge reinen destillirten Wassers in kleinen Portionen nach und nach hinzugefügt. Es tritt hierbei ein lebhaftes Sieden des Aethers ein, wobei das als Methylmercaptan angesprochene Gas entweicht, und nach kurzer Zeit ist die Reduction beendet.

Man destillirt jetzt den Aether auf dem Wasserbade vollständig ab und kocht den aus Aluminiumhydroxyd und Sulfocarbanilid bestehenden Niederschlag mehrmals mit absolutem Alkohol aus.

Diese alkoholischen Auszüge werden vereinigt und das nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkohols erhaltene Product mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so farblose Tafeln, die bei 154° schmelzen. Ausserdem ergab eine Schwefelbestimmung, die ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. M. Rigaud verdanke, folgenden Werth, der mit dem für Sulfocarbanilid berechneten recht gut übereinstimmt.

0.3021 g Sbst.: 0.3074 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{12}N_2S$. Ber. S 14.06. Gef. S 13.94.

München, Juni 1901.

[1]) Diese Berichte 28, 1323; 29, 494. Journ. f. pr. Chem. (2) 54, 54.

312. N. Kursanoff: Ueber Propylhexamethylen.

[Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Moskau. Abtheilung des Hrn. Prof. W. Markownikoff.]

(Eingegangen am 21. Juni 1901.)

Das Propylhexamethylen ist von mir vor anderthalb Jahren kurz beschrieben worden[1]). Da in letzter Zeit Paul Sabatier und J. B. Senderens[2]) diesen Kohlenwasserstoff durch Hydrogenisation von Propylbenzol mittels Wasserstoff in Gegenwart von reducirtem Nickel erhalten haben, so halte ich es nicht für überflüssig, Näheres über ihn mitzutheilen.

Ich stelle das Propylhexamethylen durch Einwirkung von Jodzinkpropyl, $C_3H_7.Zn.J$, auf Chlorhexamethylen, $C_6H_{11}Cl$, dar. Zur Bereitung von Jodzinkpropyl wurden 200 g Propyljodid mit 400 g Zinkspähnen und 10 g Zinknatrium auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf liess ich durch einen Tropftrichter 72 g reines Chlorhexamethylen, erhalten durch Chlorirung von aus kaukasischer Naphta gewonnenem Hexamethylen, in kleinen Mengen hinzulaufen. Die Reaction wurde bei 55—60° durchgeführt; nachdem alles Chlorid hinzugefügt war, steigerte ich allmählich die Temperatur bis auf 80° und erhitzte so lange, bis die Entwickelung der Gase aufhörte. Nach Beendigung der Reaction zerlegte ich das überschüssige Jodzinkpropyl mit Eis und destillirte die sich ausscheidende Kohlenwasserstoffschicht mit Wasserdampf ab. Der gesammelte und getrocknete Kohlenwasserstoff wurde fractionirt. Die niedrigste Fraction ging bei 81—100° über und bestand hauptsächlich aus Hexanaphtylen, C_6H_{10}. Darauf wurde alles, was über 100° siedete, mit einer Mischung von 1 Theil Salpetersäure und 2 Theilen Schwefelsäure zuerst bei 0°, dann bei gewöhnlicher Temperatur gereinigt. Der von der Salpeterschwefelsäure getrennte Kohlenwasserstoff wurde mit Alkalilauge ausgewaschen, getrocknet und 4 Stunden mit metallischem Natrium gekocht. Bei der darauffolgenden Destillation erhielt ich die Hauptfraction in einer Quantität von 12 g mit dem Sdp. 155—156° (B = 730 mm), die reines Propylhexamethylen von folgender Structur:

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH.CH_2.CH_2.CH_3$$

darstellt. P. Sabatier und J. B. Senderens geben für ihn den Sdp. 153—154° (corr.) an. Das specifische Gewicht des Propylhexamethylens ist $D_0^0 = 0.7996$; $D_0^{20} = 0.7865$.

[1]) Journ. d. Russ. phys.-chem. Gesell. 31, 161 [2].
[2]) Compt. rend. de l'Acad. des sciences 132, 569.

0.2273 g Sbst.: 0.7132 g CO_2, 0.2973 g H_2O.

C_9H_{18}. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.57, » 14.53.

Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer: Gewicht der Substanz = 0.0337 g. — Volumen der verdrängten Luft = 6.4 ccm. — Barometerstand = 751 mm. — Wannentemperatur = 20°.

C_9H_{18}. Ber. 4.36. Gef. (auf Luft bezogene) Dichte: 4.54.

Bei der Einwirkung von Jodzinkpropyl auf Chlorhexamethylen bilden sich, ausser Propylhexamethylen und Hexanaphtylen, in beträchtlicher Menge noch hochsiedende gesättigte Kohlenwasserstoffe. Die Gase, welche sich bei dieser Reaction entwickeln, werden von Brom nicht absorbirt, folglich enthalten sie keine ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffe.

---

313. Roland Scholl und E. Bertsch: Oxydationswirkung von Knallquecksilber auf Dimethylanilin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule in Karlsruhe.]

(Eingeg. am 15. Juni 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Lässt man Knallquecksilber bei 160—170°, also ein wenig unterhalb seines Explosionspunktes, auf Dimethylanilin einwirken, dann entsteht neben einer gelben Base $C_{20}H_{24}O_2N_4$ von noch unermittelter Constitution und anderen, vorwiegend harzigen, Producten Tetramethyldiamidodiphenylmethan,

$$CH_2 < \begin{matrix} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{matrix}.$$

Es wird also durch das Knallquecksilber dem Dimethylanilin Methyl entzogen, offenbar in der Form des Formaldehyds, welches mit einem anderen Theile der Base zum Diphenylmethanderivat zusammentritt. Bamberger und Leyden [1]) haben vor Kurzem mitgetheilt, dass sich Dimethylanilinoxyd beim Erhitzen zum Theil in Tetramethyldiamidodiphenylmethan verwandle, unter vorausgehendem Zerfall in Monomethylanilin und Formaldehyd einerseits, Dimethylanilin andrerseits. Es liegt daher die Erklärung unseres Versuches nahe, dass das Dimethylanilin durch das Knallquecksilber zunächst zu Dimethylanilinoxyd oxydirt worden sei, und dieses sich dann bei der hohen Reactionstemperatur in Tetramethyldiamidodiphenylmethan umgesetzt habe.

Die Absicht, mit der wir das Studium der Einwirkung von Knallquecksilber auf Dimethylanilin aufgenommen hatten, nämlich die

[1]) Diese Berichte 34, 12 [1901].

Carbyloximgruppe der Knallsäure C : NOH in Form des Aldoximrestes in das Dimethylanilin einzuführen [1]), haben wir nicht verwirklichen können.

250 g reines Dimethylanilin wurden in einem Rundkolben von ½ L Inhalt im Oelbade auf 160—170° erhitzt, und 70 g mit Dimethylanilin befeuchteten Knallquecksilbers in kleinen Theilen in der Weise eingetragen, dass sich die Temperatur, die jedesmal um etwa 5° stieg, nicht über 170° erhob. Die Einwirkung vollzieht sich augenblicklich unter Aufschäumen und es entweichen Ammoniak und Wasserdampf. Das überschüssige Dimethylanilin und andere flüchtige Verbindungen wurden im Dampfstrome abgetrieben, und der aus einer zähen dunklen Masse bestehende Destillationsrückstand nach Entfernung der darüber stehenden wässrigen Schicht in heissem Alkohol gelöst und mit diesem zur Krystallisation eingedunstet. Das erhaltene Krystallgemisch (etwa 10 g) wurde von dem alkoholischen Syrup getrennt und auf porösen Thon gestrichen. Es lässt sich durch heissen Alkohol in zwei Producte zerlegen, einen weissen leichter und einen gelben schwerer löslichen Körper, von denen der zweite aus dem harzigen Rückstande der Wasserdampfdestillation auch so gewonnen werden kann, dass man diesen in einem Alkohol-Chloroform-Gemisch löst und diese Lösung mit Aether versetzt. Dabei fällt das gelbe Product als dunkel gefärbter Niederschlag aus.

1. Tetramethyl-*p*-diamidodiphenylmethan

bildet den leichter löslichen Antheil des krystallinischen Reactionsproductes. Zur Reinigung wird seine dunkle alkoholische Lösung mit Thierkohle gekocht, und das Filtrat durch Zusatz von Wasser zur Krystallisation gebracht. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man farblose glänzende Blättchen vom Schmp. 90—91° in einer Ausbeute von etwa 4 g.

0.1355 g Sbst.: 0.398 g CO_2, 0.106 g H_2O. — 0.138 g Sbst.: 13.3 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{17}H_{22}N_2$. Ber. C 80.31, H 8.66, N 11.02.
Gef. » 80.01, » 8.76, » 11.05.

Die Verbindung hat die Eigenschaften und zeigt namentlich die charakteristischen Farbreactionen des Tetramethyldiamidodiphenylmethans, so dass an ihrer Identität mit diesem kein Zweifel besteht.

2. Gelbe basische Verbindung $C_{10}H_{24}O_2N_4$.

Der in Alkohol schwer lösliche gelbe Antheil des Reactionsproductes wird durch Auflösen in wenig heissem Chloroform und Ausfällen mit Aether in reiner Form gewonnen, wobei das Tetra-

[1]) Vergl. Scholl, diese Berichte 32, 3492 (1899); Scholl u. Bertsch, diese Berichte 34, 1441 (1901).

methyldiamidodiphenylmethan in Lösung bleibt. Die Ausbeute ist in Folge der Reinigungsverluste gering und schwankte zwischen 0.2 und 1.2 g. Die besseren Ausbeuten wurden erhalten, als wir wasserfeuchtes Knallquecksilber in Dimethylanilin bei 170—180° eintrugen, ohne dass wir damit behaupten wollen, dass die Gegenwart von Wasser in Zusammenhang mit der Ausbeute gestanden habe.

0.1215 g Sbst.: 0.3015 g CO_2, 0.0748 g H_2O. — 0.134 Sbst.: 0.3343 g CO_2, 0.0855 g H_2O. — 0.1372 g Sbst.: 18.4 ccm N (14°, 764 mm). — 0.1100 g Sbst.: 14.8 ccm N (16°, 765 mm).

Moleculargewicht nach der Gefriermethode 0.1595 g Sbst. in 15.69 g Benzol: 0.160° Depr.

Nach der Siedemethode 0.8205 g Sbst. in 27.445 g Chloroform: 0.266°, 1.2146 g in 27.445 g Chloroform 0.466° Erhöhung.

$C_{20}H_{24}O_2N_4$. Ber. C 68.18, H 6.81, N 15.91, Mol.-Gew. 352.
Gef. » 67.69, » 6.84, » 15.86, » 318.
» » 68.03, » 7.09, » 15,72, » 403, 341.

Die gelbe Verbindung hat somit die Zusammensetzung $C_{20}H_{24}O_2N_4$. Sie schmilzt bei 208°, ist schwer löslich in Alkohol und besonders Aether, ziemlich leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff, leicht in Chloroform und Aceton. Sie hat basische Eigenschaften und tritt als salzsaures Salz mit Platin-, Quecksilber- und Gold-Chlorid zu leicht krystallisirenden Doppelsalzen zusammen.

Salzsaures Salz, $C_{20}H_{24}O_2N_4.2HCl$, wird aus der Chloroformlösung der Base durch trockenen Chlorwasserstoff als ein, über gebranntem Kalk, zu farblosen Krystallen erstarrendes Oel gefällt.

0.1195 g Sbst.: 0.0845 g AgCl.

$C_{20}H_{26}O_2N_4Cl_2$. Ber. Cl 16.70. Gef. Cl 17.50.

Pikrat, $C_{20}H_{24}O_2N_4.2C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Durch Vermischen der benzolischen Lösung der Base mit einer absolut-alkoholischen Pikrinsäurelösung. Krystallisirt aus Alkohol oder Aceton in gelben Nadeln vom Schmp. 192°.

0.162 g Sbst.: 23.7 ccm N (18°, 763 mm).

$C_{32}H_{30}O_{16}N_{10}$. Ber. N 17.29. Gef. N 17.0.

Platindoppelsalz, $C_{20}H_{24}O_2N_4.2HCl.PtCl_4$. Fällt aus der Lösung der Base in verdünnter Salzsäure bei Zusatz von Platinchlorid und krystallisirt aus heisser verdünnter Salzsäure in gelbrothen Nadeln,

0.2895 g Sbst.: 0.0740 g Pt.

$C_{20}H_{26}O_2N_4Cl_6Pt$. Ber. Pt 25.52. Gef. Pt 25.57.

Quecksilberchloriddoppelsalz, $C_{20}H_{24}O_2N_4.2HCl.HgCl_2$. Scheidet sich aus der verdünnten salzsauren Lösung des Chlorhydrates bei Zusatz von Quecksilberchlorid aus und krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln.

0.2145 g Sbst.: 0.073 g HgS.

$C_{20}H_{26}O_2N_4Cl_4Hg$. Ber. Hg 28.74. Gef. Hg 29.38.

Die Base reagirt nicht mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin oder Essigsäureanhydrid, dürfte also den Sauerstoff weder als Carbonyl, noch als Carbinol enthalten. Sie lässt sich leicht durch salpetrige Säuren nitriren, wobei zwei stellungsisomere Dinitroderivate entstehen.

Dinitroderivate, $C_{20}H_{22}O_2N_4(NO_2)_2$.

0.6 g der gelben Base wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und mit 1 g Kaliumnitrit in 20 g Wasser versetzt. Alsbald entstand eine orangerothe Fällung, die sich nach 2 bis 3 Stunden vollendet hatte und aus einem gelben schwerer und einem mehr orangegelben leichter löslichen Producte zusammensetzte, von denen letzteres sich beim Erwärmen nach Zusatz des Kaliumnitrits in grösserer Menge zu bilden scheint. Der Niederschlag wurde getrocknet und durch Behandeln mit einer heissen Mischung von Chloroform mit wenig Alkohol in die beiden Bestandtheile zerlegt.

β-Verbindung. Der ungelöst gebliebene sammt dem beim Erkalten wieder abgeschiedenen Antheil krystallisirt aus heissem Chloroform, besonders leicht bei Zusatz von Alkohol oder Aether in gelben Nadeln vom Schmp. 225°. Er ist ziemlich löslich in heissem Aceton, schwer bis unlöslich in den andern gebräuchlichen organischen Mitteln.

0.1782 g Sbst.: 0.3525 g CO_2, 0.08 g H_2O. — 0.1241 g Sbst.: 20.6 ccm N (16.5°, 754 mm).

$C_{20}H_{22}O_6N_6$. Ber. C 54.29, H 4.98, N 19.00.
Gef. » 54.42, » 4.98, » 19.15.

α-Verbindung. Das leichter lösliche Isomere ist in dem Alkohol-Chloroform-Filtrate enthalten. Dieses wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand zur völligen Entfernung des schwerer löslichen β-Isomeren nochmals mit einer heissen Mischung von Chloroform mit Alkohol behandelt, und die aus dem neuen Filtrate durch Eindampfen gewonnenen Krystalle aus einer möglichst concentrirten Chloroformlösung durch Aether ausgefällt. Die Ausbeute ist in Folge des umständlicheren Reinigungsverfahrens geringer als beim β-Isomeren. Die Verbindung hat den Schmp. 201—202°, ist leicht löslich in Chloroform und Aceton, weniger in Benzol und Eisessig, schwerlöslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn.

0.1775 g Sbst.: 0.352 g CO_2, 0.0775 g H_2O. — 0.0973 g Sbst.: 16.4 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{20}H_{22}O_6N_6$. Ber. C 54.29, H 4.09, N 19.00.
Gef. » 54.09, » 4.85, » 19.47.

314. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingeg. am 18. Juni 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

In einer früheren Mittheilung[1]) über diesen Gegenstand haben wir kurz einige Versuche beschrieben, die sich auf die durch das Licht bewirkte gegenseitige Umwandlung zwischen verschiedenen Alkoholen und Carbonylverbindungen (Aldehyden, Ketonen, Chinonen) beziehen.

Heute hingegen möchten wir kurz über einige chemische Verwandlungen berichten, welcher durch die Einwirkung des Lichtes einige Nitroverbindungen unterliegen. Auch diesmal fussten unsere diesbezüglichen Versuche auf einer alten, von uns in Rom im Jahre 1886 gemachten Beobachtung: Der Einwirkung des Alkohols auf Nitrobenzol, wobei sich Anilin und Aldehyd[2]) bilden. In diesem Falle ist indessen die Umwandlung immer eine sehr unvollständige, und auch ein hier wiederholter Versuch gab uns keine besseren Resultate als früher in Rom.

Bezüglich der Wirkung des Lichtes auf organische, die Nitrogruppe enthaltende Körper haben wir bisher leider kein grosses positives Beobachtungsmaterial sammeln können; um uns indessen gleichsam für die vielen fruchtlosen Versuche zu entschädigen, haben wir eine Reaction gefunden, die den interessantesten, bisher bekannten, photochemischen Reactionen an die Seite gestellt werden kann.

Wir wollen bei dieser Gelegenheit hier gleich bemerken, dass der Alkohol durchaus nicht immer unter dem Einfluss des Lichtes jene reducirende Wirkung ausübt, wie wir sie beim Nitrobenzol beobachten konnten. Pikrinsäure z. B. bleibt selbst längere Zeit hindurch (März-Januar) dem Lichte ausgesetzt, fast vollständig unverändert. Es bildet sich kein Aldehyd, sondern nur geringe Mengen einer braunschwarzen Schmiere.

Verhalten des *o*-Nitrobenzaldehyds.

Das bemerkenswerthe Resultat, das wir oben andeuteten, erhielten wir mit diesem Körper. Von der Voraussetzung ausgehend, dass Alkohol unter dem Einfluss des Lichts eine Reductionswirkung ausüben könnte, haben wir *o*-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung dem Lichte ausgesetzt. Schon nach wenigen Stunden Belichtung beobachteten wir, dass der Rohrinhalt eine grüne Farbe annahm und

---

[1]) Diese Berichte 34, 1530 [1901].

[2]) Neben anderen Körpern, worauf wir später noch weiter zurückkommen werden. Diese Berichte 19, 2899 [1886].

nach zwei Tagen, während diese Farberscheinung immer intensiver wurde, dass sich wohlausgebildete farblose Krystalle aus der Lösung abschieden. Je mehr die Krystallabscheidung zunahm, desto schwächer wurde die Intensität der grünen Färbung, und zum Schluss, als die Reaction beendet war, hatte die über den Krystallen stehende Flüssigkeit eine gelbe Färbung angenommen. Die Krystalle schmolzen bei 120—121° und hatten die Zusammensetzung $C_9H_9O_3N$. Sie sind, wie wir schon sagten, farblos, lösen sich aber mit grüner Farbe in den bekannten Lösungsmitteln. Die geschmolzenen Krystalle besitzen gleichfalls eine smaragdgrüne Farbe. Der Alkohol, aus dem sich die Krystalle abgeschieden hatten, enthielt nur Spuren von Aldehyd.

In Rücksicht hierauf, sowie auf die Formel und die Eigenschaften der neuen Verbindung, welche die einer Nitrosoverbindung sind, erschien uns folgende Erklärung des Vorgangs als wahrscheinlich: Der Alkohol reducirt die Nitrogruppe zur Nitrosogruppe, der Aldehyd, der sich bilden müsste, bleibt nicht frei, sondern vereinigt sich mit dem Nitrosobenzaldehyd, um eine aldolartige Verbindung zu bilden.

$$\begin{matrix} C_6H_4.NO_2 \\ | \\ CHO \end{matrix} + C_2H_6O = \begin{matrix} C_6H_4.NO \\ | \\ CH(OH).CH_2.CHO \end{matrix} + H_2O.$$

Weitere Versuche klärten uns indessen bald darüber auf, dass diese Auffassung durchaus nicht den Thatsachen entspricht: denn der Alkohol wirkt durchaus nicht als Reductionsmittel, und es bildet sich auch kein Aldehyd. Der *o*-Nitrobenzaldehyd ist vielmehr ein Körper, der am Lichte sich von selbst, auch ohne Zuhülfenahme anderer Mittel, umwandelt. Die Umwandlung geschieht in der Weise, das aus dem *o*-Nitrobenzaldehyd unter dem Einfluss des Lichtes *o*-Nitrosobenzoësäure entsteht.

$$\begin{matrix} C_6H_4.NO_2 \\ | \\ CHO \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_4.NO \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

In folgender Weise lässt sich dieser Versuch ausführen. Mit einer gesättigten Lösung von *o*-Nitrobenzaldehyd in Benzol benetzt man die Wände eines Kolbens in der Art, dass nach völliger Entfernung des Lösungsmittels dieselben gleichmässig mit Krystallen bedeckt sind. Setzt man nun den zugeschmolzenen Kolben dem Lichte aus, so beobachtet man, dass die Krystalle nach und nach ihre lichtgelbe Farbe verlieren, undurchsichtig, grünlich und schliesslich weiss werden. Behandelt man dann, wenn die Umwandlung vor sich gegangen zu sein scheint (wir belichteten den Kolben vom 12.—22. Januar), den Kolbeninhalt wieder mit Benzol in der Kälte, so bleibt fast die ganze Masse ungelöst, weil die entstandene *o*-Nitrosobenzoësäure in Benzol nur sehr wenig löslich ist.

Die *o*-Nitrosobenzoësäure wurde vor wenigen Jahren von E. Fischer[1]) durch Oxydation des Phenyloxyindols erhalten; wie wir weiter zeigen werden, ist ihre Darstellung aus dem *o*-Nitrobenzaldehyd eine glatte und demnach bedeutend vortheilhaftere als nach jenem Verfahren. Die in Rede stehende Reaction erinnert an die Umwandlung des *o*-Nitrobenzylidenacetophenons in Indigblau und Benzoësäure durch Einwirkung des Lichtes, die von Engler und Dorant[2]) beobachtet wurde.

Verhalten des *o*-Nitrobenzaldehyds zu indifferenten Lösungsmitteln.

Die Umwandlung des *o*-Nitrobenzaldehyds in *o*-Nitrosobenzoësäure vollzieht sich gleich gut, aber schneller, bei Anwendung eines geeigneten Lösungsmittels, das an der Reaction selbst sich nicht betheiligt.

Benzol: Eine Lösung von *o*-Nitrobenzaldehyd in Benzol ist so empfindlich, dass eine halbe Stunde Belichtung genügt, um das ganze Rohr, in welchem die Lösung sich befindet, mit einem weissen, feinpulverigen, krystallinischen Niederschlag zu erfüllen[3]). Die Reaction geht so schnell und vollständig von statten, dass sie als Darstellungsmethode der *o*-Nitrosobenzoësäure dienen kann. Das Product, das an und für sich schon vollständig rein ist, wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Es hat die Zusammensetzung und alle Eigenschaften, die E. Fischer angiebt; auch wir fanden, dass der Körper bei 180° schwarz wird und zwischen 205—210° unter Zersetzung schmilzt. Die heisse alkoholische Lösung besitzt eine smaragdgrüne Farbe.

$C_7H_5O_3N$. Ber. C 55.63, H 3.30.
Gef. » 55.79, » 3.54.

Aether und Aceton. Das Verhalten des *o*-Nitrobenzaldehyds zu diesen beiden Lösungsmitteln ist fast das gleiche. Die schwach gelblich gefärbte Lösung nimmt nach einigen Stunden Belichtung eine grüne Färbung an, die, während die Rohrwände sich nach und nach mit einer feinen Krystallschicht bedecken, noch mehr und mehr zunimmt. Je mehr die Krystallausscheidung fortschreitet, nimmt dann die grüne Färbung wieder ab, bis sie schliesslich wieder nach gelblich umschlägt.

---

[1]) Diese Berichte 29, 2064 [1896]. [2]) Diese Berichte 28, 2497 [1895].

[3]) Diese Umwandlung ist eine so schnelle und glatte, dass es sonderbar wäre, wenn sie bisher noch nie beobachtet sein sollte, um so mehr, als der *o*-Nitrobenzaldehyd im Grossen dargestellt wird. Sicher ist sie wohl schon oft beobachtet, aber noch nie Gegenstand einer besonderen Untersuchung geworden.

Da die *o*-Nitrosobenzoësäure nur sehr wenig löslich in Aether und Aceton ist, scheidet sich das gesammte Product als fein krystallinischer, an den Wänden des Rohrs fest haftender Beschlag ab; in Lösung finden sich nur Spuren einer braunen Schmiere.

$C_7H_5O_3N$. Ber. C 55.63, H 3.30.
Gef. (Aether): » 55.85, (Aceton): 55.76, » 3.48, 3.56.

Der Grund, weshalb in Benzol die Umwandlung anscheinend schneller von statten ging, ist wahrscheinlich auf die Thatsache zurückzuführen, dass die *o*-Nitrosobenzoësäure in Aether und Aceton leichter übersättigte Lösungen bildet.

Verhalten des *o*-Nitrobenzaldehyds zu Alkoholen.

Das Verhalten des *o*-Nitrobenzaldehyds in alkoholischer Lösung ist besonders bemerkenswerth, weil man in diesem Fall anstatt der *o*-Nitrobenzoësäure die entsprechenden Ester erhält. Die Thatsache an sich wäre nicht auffallend, aber sie wird es dadurch, dass *o*-Nitrosobenzoësäure, in Gegenwart von Alkohol (Aethyl-) unter denselben Bedingungen dem Lichte ausgesetzt, sich nicht verestert, wie dies auch bei der *o*-Nitrobenzoësäure nicht der Fall ist. Natürlich wollen wir nicht ausschliessen, dass in diesen Fällen eine langsame Esterbildung statt hat, wir wollen hier nur darauf hinweisen, dass die Umwandlung des *o*-Nitrobenzaldehyds in *o*-Nitrosobenzoësäureester mit ungleich grösserer Schnelligkeit von statten geht.

Der Grund des verschiedenen Verhaltens des *o*-Nitrobenzaldehyds und der *o*-Nitrosobenzoësäure in Gegenwart von Alkohol liesse sich möglicher Weise in der Bildung eines Alkobolats seitens der Ersteren suchen, welches dann auf Kosten des Sauerstoffes der Nitrogruppe oxydirt würde. Die Reaction könnte etwa in folgender Weise verlaufen:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}C_6H_4.NO_2\\ \dot{C}HO\end{matrix} + C_2H_5.OH = \begin{matrix}C_6H_4.NO_2\\ \dot{C}H(OH)(OC_2H_5)\end{matrix}$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}C_6H_4.NO_2\\ \dot{C}H(OH)(OC_2H_5)\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_4.NO\\ \dot{C}(OH)_2.OC_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_4.NO\\ \dot{C}OOC_2H_5\end{matrix} + H_2O.$$

Aethylalkohol. Das Verhalten des *o*-Nitrobenzaldehyds in alkoholischer Lösung gegenüber dem Licht wurde schon oben beschrieben. Wir möchten hier noch hinzufügen, dass die Umwandlung niemals eine vollständige zu sein scheint, insofern, als sich neben dem Ester auch *o*-Nitrosobenzoësäure, die im Alkohol gelöst bleibt, bildet. Bei Belichtung einer Lösung von 1 g *o*-Nitrobenzaldehyd in 20 ccm absolutem Alkohol erhielten wir 0.7 g Ester. Gelegentlich eines anderen Versuches im Grossen, bei welchem wir 10 g *o*-Nitrobenzaldehyd in 200 ccm Aethylalkohol anwandten, erhielten wir nur

2.8 g Ester, und in diesem Fall befand sich in der Lösung, neben der Säure, auch noch unveränderter Aldehyd. Es ist indessen möglich, dass auf die Schnelligkeit der Reaction auch die Dicke der belichteten Flüssigkeitsschicht von Einfluss ist: im ersteren Falle führten wir den Versuch in einer Röhre, im zweiten in einem zugeschmolzenen Kolben aus.

Wie wir schon erwähnten, sind die auf diese Weise erhaltenen Krystalle farblos und geben bei 120 – 121° eine smaragdgrüne Schmelze. Sie haben die Zusammensetzung des *o*-Nitrosobenzoësäureäthylesters.

$C_9H_9O_3N$. Ber. C 60.33, H 5.03, N 7.82.
Gef. » 59.94, » 5.32, » 8.09.

Da diese Verbindung bisher noch nicht beschrieben war, haben wir sie uns vergleichsweise, vom Silbersalz der *o*-Nitrosobenzoësäure ausgehend, dargestellt. Letzteres erhält man leicht aus der grünen Ammoniumsalzlösung durch Fällen mit salpetersaurem Silber, in Gestalt eines hellgrünlichen Pulvers. Die Umsetzung mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur; das genügend gereinigte Product schmilzt ebenfalls bei 120 —121° und hat auch sonst alle Eigenschaften des durch Vermittlung des Lichts erhaltenen Körpers.

$C_9H_9O_3N$. Ber. C 60.33, H 5.03, N 7.82.
Gef. » 60.79, » 5.30, » 8.01.

Zum Schluss wollen wir noch erwähnen, dass, wenn man eine alkoholische *o*-Nitrobenzaldehydlösung während längerer Zeit, z. B. während des ganzen Sommers, dem Lichte aussetzt, die oben erwähnten Krystalle sich wieder lösen, und andere Producte, auf die wir später zurückkommen werden, entstehen.

Methylalkohol. Der äussere Vorgang der Erscheinung ist sehr ähnlich dem oben beschriebenen. Auch in diesem Falle scheiden sich aus der grün gewordenen Lösung farblose Krystalle in Gestalt von rhombischen Tafeln ab, die wir, wenn wir das Rohr nicht berühren, etwa 2 Centimeter lang erhalten konnten. Die Umwandlung ist auch mit Methylalkohol keine vollständige: aus 3 g Aldehyd z. B. erhielten wir nur 2 g Ester. Aus Methylalkohol krystallisirt, schmilzt die Verbindung bei 152—153°, eine smaragdgrüne Flüssigkeit bildend. Sie besitzt die Zusammensetzung des Methylesters der *o*-Nitrosobenzoësäure.

$C_8H_7O_3N$. Ber. C 58.18, H 4.25.
Gef. » 57.79, » 4.40.

Isopropylalkohol. Es war interessant, den Einfluss eines secundären Alkohols auf die Umwandlung des *o*-Nitrobenzaldehyds kennen zu lernen. Folgendes war das Resultat: Isopropylalkohol

verhält sich wie ein indifferentes Lösungsmittel; der erhaltene Körper war: *o*-Nitrosobenzoësäure.

Diese Thatsache darf nicht wunder nehmen, denn es ist bekannt, dass die secundären Alkohole langsamer als die primären reagiren.

Verhalten des *o*-Nitrobenzaldehyds zu Paraldehyd.

Das Verhalten des *o*-Nitrobenzaldehyds in einer Lösung von Paraldehyd ist zum grössten Theil das bei den indifferenten Lösungsmitteln beobachtete. Die Lösung färbt sich sehr bald grün, und es scheidet sich sodann aus derselben ein fest an den Wänden haftender krystallinischer Niederschlag ab. So wie die Umwandlung erfolgt ist, schlägt die grüne Farbe der Lösung wieder nach gelb um. Der sich abscheidende Niederschlag besteht aus *o*-Nitrosobenzoësäure.

$C_7H_5O_3N$. Ber. C 55.63, H 3.30.
Gef. » 56.04, » 3.59.

Er stellt weitaus das Hauptreactionsproduct dar, denn aus je 4 g Aldehyd erhielten wir bei zwei verschiedenen Versuchen 3.5 bezw. 3.6 g Ausbeute. In der Paraldehydlösung, aus der sich die Säure abgeschieden hat, ist indessen noch ein anderer Körper enthalten, selbstverständlich nur in sehr geringer Menge. Dampft man nämlich die Lösung langsam ein, so hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, der sich durch seine eminente Krystallisationsfähigkeit auszeichnet und so aus Alkohol leicht weiter gereinigt werden kann. Der Körper krystallisirt in farblosen, grossen, bei 121° schmelzenden Prismen, und ist weder seine Lösung noch Schmelze gefärbt: ein Zeichen, dass er die Nitrosogruppe nicht enthält. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_9H_7O_3N$.

$C_9H_7O_3N$. Ber. C 61.02, H 3.95, N 7.91.
Gef. » 60.98, » 4.23, » 8.31.

Der Körper besitzt neutrale Reaction, er reducirt ammoniakalische Silberlösung und giebt beim Kochen mit Alkalien kein Indigblau. Seiner Zusammensetzung und seinem ganzen Verhalten nach, könnte er als *o*-Nitrozimmtaldehyd anzusprechen sein, indessen stimmt hier der Schmelzpunkt nicht, der für Letzteren zu 127° [1]) angegeben wird.

Die geringe, uns zur Verfügung stehende Menge gestattete uns nicht, weitere Versuche über die Natur dieser interessanten Verbindung anzustellen.

Bessere Ausbeute zu erhalten, hatten wir erwartet, indem wir statt des Paraldehyds gewöhnlichen Aldehyd anwandten, indessen vergebens: neben der Nitrosobenzoësäure erhielten wir nur in sehr geringer Menge einen braunen verharzten Rückstand.

---

[1]) Siehe Beilstein, 3. Aufl., III, 59.

Verhalten der anderen beiden Nitrobenzaldehyde.

Das Verhalten dieser beiden Körper in alkoholischer Lösung gegenüber dem Licht ist total verschieden von dem des *o*-Nitrobenzaldehyds: es bilden sich in diesem Falle nicht die entsprechenden Nitrosobenzoësäuren und bleiben die Aldehyde zum Theil unverändert.

m-Nitrobenzaldehyd, in absolut-alkoholischer Lösung dem Lichte ausgesetzt, verwandelt sich zum grössten Theil in eine schwarze harzige Masse, aus der mit Petroläther geringe Mengen unveränderter Substanz sich ausziehen lassen. Die abgeschiedene Harzmasse ladet wenig zu weiterer Untersuchung ein.

p-Nitrobenzaldehyd verharzt hingegen weniger leicht, scheint indessen zum grössten Theil unverändert zu bleiben. Im Alkohol war Aldehyd nachweisbar. Es ist möglich, dass in diesem Falle bei länger fortgesetzter Belichtung sich bessere Resultate erzielen lassen.

Zum Schluss ist es uns eine angenehme Pflicht, der Firma Kalle & Co. in Biebrich a/Rhein auch an dieser Stelle für das uns mit steter Bereitwilligkeit zur Verfügung gestellte und zu unseren Versuchen dienende Ausgangsmaterial unseren Dank auszusprechen.

Bologna, im Mai 1901.

---

315. C. Zengelis: Zur volumetrischen Bestimmung des Eisens und des Zinns mittels Zinnchlorür.

(Eingegangen am 24. Juni 1901.)

Von allen Reductionsmethoden zur volumetrischen Bestimmung des Eisens, ist wohl die durch Zinnchlorür diejenige, welche sich als die beste bewährt hat: sie wird sogar den Oxydationsmethoden und namentlich der Chamäleonmethode meistens vorgezogen, deshalb, weil das Eisen in eine Oxydverbindung übergeführt wird und infolgedessen nicht die Uebelstände auftreten, welche die Reduction des Eisenoxyds zum Eisenoxydul mit sich bringt. Ausserdem hat die Chamäleonmethode viel von ihrer Bedeutung verloren, seitdem Löwenthal und Lensen gezeigt haben, dass die Anwesenheit von Chloriden die Resultate stark beeinflusst.

Die Zinnchlorürmethode wird dagegen den Nachtheil haben, dass die Endreaction nicht scharf ist und eine Zurücktitrirung des Ueberschusses von Zinnchlorür durch in Jodkalium gelöstes Jod erforderlich ist, welche ausserdem die Fehlerquellen infolge der doppelten Titrirung verdoppelt.

Um diese zweite Titrirung zu vermeiden, müsste man einen empfindlichen Indicator finden, welcher den kleinsten Ueberschuss von

Zinnchlorür scharf und deutlich angiebt. Manche Chemiker begnügen sich einfach mit der Entfärbung der gelben Chloridlösung; derart kann man aber, besonders bei künstlicher Beleuchtung, das Ende der Titration nicht richtig bestimmen, und zwar überschreitet man, wie ich bemerkt habe, es in der Regel. Campbell[1]) empfiehlt die Eisenlösung zur Trockne zu dampfen, einige Tropfen mit concentrirter Salzsäure vermischter Kobaltchlorürlösung zuzusetzen und unter Kochen so lange Zinnchlorürlösung hinzuzufügen, bis die Flüssigkeit eine bleibende Farbe erhält, doch ist diese Abänderung weniger bequem und giebt, wie ich beobachtet habe, nicht immer genügend scharf die Endreaction. Anfangs habe ich versucht, durch Hinzufügung einiger Tropfen verdünnter Kaliumrhodanatlösung das Verschwinden des Eisenoxyds an dem Verschwinden der rothen Färbung zu constatiren. Doch ist der Uebergang wiederum nicht klar, da es sich wieder um ein Verschwinden der Farbe, und nicht um die Entstehung einer solchen handelt. Dagegen habe ich bei der Benutzung eines molybdänsauren Salzes als Indicator, die besten Resultate bekommen.

Wenn man nämlich die molybdänsauren Salze mit gewissen Reductionsmitteln behandelt, so wird Molybdänblau gebildet. Diese Reduction wird, nach eigener Beobachtung, am schärfsten und leichtesten durch Zinnchlorür und Kupferchlorür hervorgerufen. Eisenchlorür dagegen reducirt die molybdänsauren Salze selbst beim Erwärmen nicht. Die Bildung des Molybdänblaus durch Zinnchlorür ist unter geeigneten Bedingungen so empfindlich, dass man die Anwesenheit von 0.000001 g Zinnchlorür sofort und scharf constatiren kann.

Zur Ausführung der Bestimmung sind nun folgende Lösungen nöthig.

1. Eine Zinnchlorürlösung, welche man leicht durch Lösen von 11—12 g granulirtem Zinn oder Zinnfolie in 250 ccm Salzsäure (1.12) und Verdünnung zu 1 L bereitet.

2. Eine stark saure Eisenchloridlösung, welche man bekanntlich durch Lösen von 10.04 g Eisendraht in Salzsäure, vollständige Oxydation durch Kaliumchlorat und Verdünnung zu 1 L enthält.

3. Eine Lösung von molybdänsaurem Natrium[2]), welche man am besten durch Lösen von 1 g Molybdäntrioxyd in verdünnter Natronlauge, Hinzu-

---

[1]) Zeitschr. für angew. Chem. 1888, 168.

[2]) Nimmt man statt dessen das in überschüssiger Salpetersäure dargestellte gewöhnliche Reagens von molybdänsaurem Ammonium, so reducirt es sich zwar durch Zinnchlorür, wenn es frisch bereitet angewendet wird: es reducirt sich aber gar nicht, wenn es längere Zeit, etwa 1—2 Wochen, stehen geblieben ist. Das Merkwürdigste dabei ist, dass es diese Fähigkeit zur Reduction und Bildung des Molybdänblaus sofort wieder erwirbt, wenn man der

fügung von Salzsäure bis zum kleinen Ueberschuss und Verdünnung zu 200 ccm erhält.

Zur Bestimmung des Eisens verfährt man in folgender Weise.

20 ccm Eisenlösung werden beim ruhigen Sieden mit Zinnchlorürlösung von Zeit zu Zeit so weit versetzt, bis die Farbe der Lösung eine sehr schwache wird: man ist dann von dem Endpunkte um einige Zehntel Cubikcentimeter entfernt.

Man thut zur Probe einen Tropfen Molybdänlösung in eine kleine Schale und fügt 1—2 Tropfen von der siedenden Lösung hinzu. Erscheint deutlich eine helle blaue Farbe, wie die einer verdünnteren Lösung von Kupfersulfat, so ist die Reaction beendet: sonst muss man noch einen Tropfen Zinnchlorürlösung hinzugeben, eine Minute wenigstens sieden lassen und wieder probiren. Man wird selten mehr als drei- oder vier-mal diese Probe machen müssen.

Behufs Conservirung der Zinnchlorürlösung wird man selbstverständlich die bekannten Vorsichtsmaassregeln von Fresenius oder Böckmann beachten.

Ich habe mehrere Analysen in solcher Weise gemacht und immer sehr befriedigende Resultate bekommen. Ich theile einige Daten aus solchen vergleichenden Versuchen mit, welche ich bei Anwendung der verschiedenen Bestimmungsmethoden erhalten habe, nämlich durch die Zurücktitrirung mittels Jod (a), ohne Anwendung eines Indicators (b), mit Anwendung des Rhodankaliums (c) als Indicator und mit Anwendung des molybdänsauren Natriums (d). Auf 20 ccm Eisenchlorid-Lösung habe ich bei den verschiedenen Versuchen folgende ccm Zinnchlorürlösung verbraucht.

---

letzteren Lösung auch nur eine Spur eines phosphor- oder arsen-, nicht aber eines antimon-sauren Salzes hinzugiebt. Das zuerst sich bildende Salz scheint, wie sonst der Regel nach geschieht, eine labile Form zu haben, welche nach und nach in die stabilere Form übergeht, welche sich nicht mehr leicht reduciren lässt. Setzt man etwas Phosphorsäure u. s. w. hinzu, so wird sofort durch deren katalytische Einwirkung die erstere Form — wahrscheinlich eine andere Hydrationsstufe — gebildet.

Verdampft man die nach längerem Stehen klare Lösung von Ammoniummolybdat, welche kein Molybdänblau durch Reduction mit Zinnchlorür bildet, zur Trockne, bis zur vollständigen Zersetzung, und löst die zurückgebliebene Molybdänsäure wieder in Ammoniak, so zeigt das so gebildete Ammoniummolybdat wieder die Molybdänblaureduction. Andererseits kann man die katalytische Einwirkung der Phosphorsäure auf Ammoniummolybdat sofort sehen, wenn man einer klaren Lösung des Letzteren einige Tropfen Phosphorsäure-Lösung hinzufügt. In wenigen Minuten wird ein reichlicher gelber Niederschlag gebildet, welcher viel weniger Phosphorsäure enthält als der bekannten Formel entspricht. Ausserdem ist die verwickelte Zusammensetzung der Molybdänsäuresalze wohlbekannt (siehe P. Klason, Beiträge zur Kenntniss der Molybdänsäure. Diese Berichte 34, 153 [1901]).

	a	b	c	d
	10.08	10.65	10.05	10.05
	9.92	10.25	10.15	10.05
	9.96	10.10	10.00	10.00
	10.07	10.30	10.05	10.05
	10.04	10.30	10.00	10.05
Im Mittel:	10.014	10.26	10.07	10.04.

Durch quantitative Bestimmung des in der Lösung enthaltenen Eisens als Eisenoxyd fand ich, dass man für 20 ccm 10.12 ccm Zinnchlorürlösung verbrauchen sollte.

Es ist zu bemerken, dass ein nicht zu grosser Unterschied in dem Salzsäure-Gehalt keinen wahrnehmbaren Einfluss auf die Resultate hat. So habe ich dieselben Resultate erhalten, nachdem ich zu den 20 ccm Eisenlösung noch 5 ccm concentrirte Salzsäure (1.12) hinzufügte.

Das so vereinfachte Verfahren kann auch zur volumetrischen Bestimmung des Zinns dienen.

Nach der besten von den beiden bekannten Methoden dieser Art, nach derjenigen von Löwenthal, wird das Zinn in Zinnchlorürlösung mit Eisenchloridlösung erwärmt. Letztere reducirt sich durch das darin enthaltene Zinn in Eisenchlorür, dessen Menge man durch titrirte Chamäleonlösung bestimmt.

Die Nachtheile dieser Methode sind einerseits die leichte Oxydation des Zinnchlorürs und andererseits, dass man wieder mit Kaliumpermanganat in salzsaurer Lösung arbeitet; letzterer Uebelstand ist der schlimmere von beiden. Denn den ersten kann man durch die von Stromeyer angegebenen Vorsichtsmaassregeln fast gänzlich vermeiden.

Indem ich auch hier das molybdänsaure Salz als Indicator benutzte, bestimmte ich den Ueberschuss des Eisenchlorids sofort, anstatt durch eine weitere Titration das gebildete Eisenchlorür zu bestimmen.

Um in dieser Art zu arbeiten, bedarf man ausser der zu titrirenden Zinnchlorürlösung wieder einer Eisenchloridlösung von 0.01 g Eisen in 1 ccm, und einer Zinnchlorürlösung, deren Titer man durch die vorhergehende Lösung bestimmt.

Das zu bestimmende Zinn im Gewicht von etwa 0.8—1 g muss in 20 ccm concentrirter Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht im Kohlensäurestrom unter Zusatz von Platinblech gelöst werden, bei anfangs gelinder, später stärkerer Erwärmung, sodass in höchstens 10 Minuten die Auflösung beendet ist.

Wenn die Lösung vollendet ist, oder kurz zuvor, setzt man sogleich 80—100 ccm der Eisenchloridlösung zu und bestimmt den

Ueberschuss wie oben, immer unter Anwendung der Molybdänsäure-Lösung als Indicator. Die so erhaltenen Resultate waren immer sehr befriedigende. So habe ich z. B. gewöhnliches Zinn in Barren analysirt und immer auf 0.828 g bei verschiedenen Versuchen 0.822, 0.825, 0.822, 0.821 g Zinn gefunden, also durchschnittlich 99.39 pCt. statt 99.52, welche ich durch Gewichtsanalyse des Zinns als Zinnoxyd fand.

Handelt es sich um die Analyse des Zinnchlorürsalzes selbst, so löst man es in überschüssiger Salzsäure und versetzt die Lösung mit Eisenchlorid wie oben.

Man kann auch das Zinn als Zinnoxydsalz bestimmen, wenn man seiner Lösung Zinkblech zusetzt, und das metallisch niedergeschlagene Zinn nach 24 Stunden in concentrirter Salzsäure oder selbst direct in Eisenchloridlösung löst, welche viel Salzsäure enthält. Letzteres Verfahren kann ich weniger empfehlen.

---

316. Arthur Rosenheim und Ernst Huldschinsky: Eine Methode zur quantitativen Trennung von Nickel und Kobalt.

[Vorgetragen in der Sitzung am 10. Juni von Hrn. A. Rosenheim.]

Bei einer Untersuchung über einige Metalldoppelrhodanide[1]) war es gelungen, gut charakterisirte Verbindungen des zweiwerthigen Kobalts der Zusammensetzung $R_2Co(SCN)_4 + aq$ zu erhalten, die alle Eigenschaften complexer Salze zeigten. Die analog zusammengesetzten, ebenfalls gut krystallisirenden Nickelverbindungen erwiesen sich dagegen als weniger beständige Doppelsalze. Diese Verschiedenheit dokumentirte sich auch darin, dass die Kobaltverbindungen, wie viele complexe Salze, in zahlreichen organischen Lösungsmitteln, wie Aceton, Aether und Alkoholen leicht löslich sind, während die Nickelsalze, ausser in Wasser, nur noch in siedenden Alkoholen sich, wenn auch schwer, lösen.

Schon ältere Beobachtungen wiesen darauf hin, dass auf dieser Grundlage eine quantitative Trennungsmethode der beiden Metalle sich wohl würde ausarbeiten lassen. C. H. Wolff[2]) beobachtete, dass

---

[1]) A. Rosenheim und R. Cohn, diese Berichte 33, 1111 und Zeitschr. für anorgan. Chem. 27, 280.

[2]) Zeitschr. für analyt. Chem. 18, 38.

alkoholische Lösungen von Kobaltsalzen mit Rhodankalium eine intensive Blaufärbung ergaben. Diese Flüssigkeit zeigt ein so charakteristisches Absorptionsspectrum, dass man mit seiner Hülfe noch 0.0000258 g Kobalt im Cubikcentimeter neben grossen Nickelmengen erkennen kann. Die Beobachtung hat H. Vogel[1]) aufgenommen, und er empfiehlt die gemischten wässrigen Lösungen des Kobaltsalzes und des Alkalirhodanides mit einem Gemische gleicher Volumina Amylalkohol und Aether auszuschütteln, wobei die Blaufärbung in dasselbe übergeht. Dieser Nachweis des Kobalts ist auch bei Anwesenheit von Eisenoxyd anwendbar, wenn man durch Zusatz geringer Mengen Sodalösung das gebildete Eisenrhodanid zerstört, das sonst ebenfalls in dem Alkoholäthergemische sich löst und die Blaufärbung beeinträchtigt.

Merkwürdiger Weise ist diese ausserordentlich bequeme und empfindliche Probe in den analytischen Lehrbüchern ganz unbeachtet geblieben, bis erst in neuester Zeit fast gleichzeitig mit den oben angeführten Untersuchungen über Doppelrhodanide F. P. Treadwell[2]) auf sie hinwies und ebenfalls zeigte, dass die Blaufärbung bei der Reaction nicht, wie die früheren Autoren glaubten, von Kobaltrhodanid, $Co(SCN)_2 + aq$, sondern von Alkalikobaltrhodaniden, $R_2Co(SCN)_4$, herrührte.

Da nunmehr die Eigenschaften der beiden, dieser Reaction zu Grunde liegenden Körperklassen bekannt waren, lag es auf der Hand, wie die Versuchsbedingungen zu gestalten waren, um die Methode zu quantitativen Zwecken zu verwerthen. Es musste dafür gesorgt werden, dass das Kobaltsalz sich als möglichst unzersetzter Complex in der Lösung befand — in verdünnter wässriger Lösung zerfällt das complexe Anion $Co(SCN)_4$, was an dem Uebergang der blauen Färbung in die Rosafärbung des ionisirten Kobalts leicht kenntlich ist; demgemäss war in möglichst concentrirter Lösung unter Anwendung eines grossen Ueberschusses von Alkalirhodanid zu arbeiten, damit die Dissociation zurückgedrängt würde. Da ferner die Nickeldoppelrhodanide in Alkoholen etwas löslich sind, so waren, falls Alkoholgemische zum Ausschütteln zu verwenden waren, die Alkoholmengen nach Möglichkeit herabzusetzen. Zahlreiche Vorversuche mit den verschiedensten Lösungsmitteln zeigten nun, dass das schon von Vogel empfohlene Aether-Amylalkohol-Gemisch sich am besten eignete. Es war also ein Gemisch zu suchen, dass bei möglichst geringem Alkoholgehalt eine noch hinlängliche schnelle Lösung des complexen Kobaltsalzes gestattete.

---

[1]) Diese Berichte 12, 2314. [2]) Zeitschr. für anorgan. Chem. 26, 108.

Die apparative Anordnung für die Versuche war in dem schönen und einfachen Apparate von J. W. Rothe[1]) zur Trennung des Eisens von anderen Elementen, der wohl in allen Hüttenlaboratorien Eingang gefunden hat, gegeben. Derselbe besteht aus zwei parallel angeordneten cylindrischen Schütteltrichtern von je 200 ccm Inhalt, die am oberen Ende mit durch Glashähnen verschliessbaren Einfüllröhren versehen sind und am unteren Ende durch einen mit Capillaren verbundenen Dreiweghahn communiciren. Die Handhabung des einfachen Apparates, der für alle quantitativen Ausschüttelungen auf das angelegentlichste zu empfehlen ist, ergiebt sich von selbst. In das eine Schüttelgefäss füllt man mit Hülfe eines langstieligen dünnen Trichters die auszuschüttelnde wässrige Lösung ein, in das andere Gefäss das Extractionsgemisch. In letzterem erzeugt man durch ein an die obere Einfüllröhre angebrachtes kleines Handgebläse einen geringen Ueberdruck und presst, indem man mit Hülfe des Dreiweghahnes die beiden Gefässe verbindet, das Extractionsgemisch durch die Flüssigkeit hindurch, schüttelt nach Schliessen der Hähne ordentlich durch und lässt alsdann die Schichten sich trennen. Indem man nun das Handgebläse am zweiten Schüttelgefässe anbringt, drückt man die wässrige Lösung in das erste Gefäss hinüber, hält das abgetrennte Extractionsgemisch im zweiten Gefäss zurück und schüttelt nochmals durch, um etwa an den Wänden haftende Reste der wässrigen Lösung zu sammeln, die man alsdann auch noch in das erste Gefäss hinüberdrückt. Das Extractionsgemisch lässt man mit den gelösten Bestandtheilen ablaufen, spült nach, und füllt neue Extractionsmischung in das zweite Gefäss, die man dann wieder in die wässrige Lösung hineinpresst. Dieses Verfahren wiederholt man so oft, bis das Extractionsgemisch der wässrigen Lösung nichts mehr entzieht, was in vorliegendem Falle bei der intensiven Blaufärbung der Kobaltlösung sehr leicht zu erkennen ist.

Zur Ermittelung der geeigneten Versuchsbedingungen wurden annähernd $^1/_{10}$-Normallösungen von ganz chemisch reinem »Nickelnitrat frei von Kobalt« und »Kobaltnitrat frei von Nickel« hergestellt. Beide Präparate waren von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen und nach allen bekannten Methoden auf ihren Gehalt an störenden Beimengungen untersucht. Sie erwiesen sich als vollständig rein; nur enthielt das Nickelsalz sehr geringe quantitativ nicht bestimmbare Mengen Eisen.

Die Lösungen wurden aus geaichten Normalbüretten abgemessen. Ihr Gehalt wurde ermittelt, indem man gemessene Volumina direct in gewogene Elektrolysirschalen, in denen Ammoniumoxalatlösung sich

[1]) Mittheil. d. kgl. techn. Versuchsanst. Berlin 10 [1892] 132—142. Stahl u. Eisen [1892] 1052.

befand, einlaufen liess und die Lösung nach den Vorschriften von Classen elektrolysirte. Im Mittel aus je sechs gut übereinstimmenden Resultaten wurde erhalten:

1) Nickelnitratlösung: 1 ccm = 6.076 mg Ni.

2) Kobaltnitratlösung: 1 ccm = 5.989 mg Co.

Von diesen Lösungen wurden die abgemessenen Volumina mit der nothwendigen, auf der Tarirwaage abgewogenen Menge chemisch reinsten Rhodanammoniums versetzt und auf dem Wasserbade auf annähernd 15—20 ccm (bei Anwendung von 0.3—0.5 g der beiden Metalle) concentrirt. Die tiefblaue Lösung wurde nunmehr in den Schüttelapparat gespült, wobei das Volumen der Flüssigkeit keinesfalls 50 ccm übersteigen darf und alsdann in der angegebenen Weise mit dem Extractionsgemische ausgeschüttelt. Bei der ersten Ausschüttelung wurden ungefähr 75 ccm, bei den folgenden je 30—40 ccm des Gemisches verwendet.

Die wässrige Lösung wurde nach vollständiger Extraction auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale zur Trockne gebracht, der Trockenrückstand zur Zerstörung des Ammoniumrhodanids erst vorsichtig auf dem Einbrenner, dann zehn Minuten lang auf dem Sechsbrenner erhitzt und alsdann fünf bis zehn Minuten mit ungefähr zehn Cubikcentimetern verdünnter Salpetersäure wiederum auf dem Wasserbade digerirt. Durch ein kleines Filter wurde die so erhaltene Nickelnitratlösung von schwer verbrennbaren Zersetzungsproducten des Rhodanides direct in die Elektrolysirschale hinein abfiltrirt, mit Ammoniak neutralisirt und nach Zusatz von Ammoniumoxalat elektrolysirt.

Von der extrahirten alkoholisch-ätherischen Lösung konnte das Extractionsgemisch abdestillirt werden. Als praktischer erwies es sich jedoch, das störende Lösungsmittel dadurch zu entfernen, dass man den Kobaltcomplex zersetzte und in eine Form überführte, in der er nicht mehr in dem Extractionsgemisch löslich war. Dies gelang sehr leicht, wenn man die extrahirte Lösung (meistens ungefähr 200 ccm) in dem Schüttelapparate mit 15—20 ccm 10-procentiger Schwefelsäure ausschüttelte. Das Alkohol-Aether-Gemisch verlor sofort seine blaue Farbe, die rosa gefärbte schwefelsaure Kobaltsulfatlösung wurde abgetrennt, auf dem Wasserbade eingeengt, durch vorsichtiges Erhitzen von überschüssiger Schwefelsäure befreit und nach Neutralisation mit Ammoniak und Versetzen mit Ammoniumoxalat ebenfalls elektrolysirt.

Nach dieser Methode haben wir zunächst eine grössere Versuchsreihe ausgeführt, um festzustellen, welches Amylalkohol-Aethergemisch anzuwenden sei und wie gross der Zusatz von Ammoniumrhodanid sein müsse, um quantitative Resultate zu erzielen.

Tabelle I.

No. des Versuches	Angewendet				Gefunden		Differenz	
	Co in mg	Ni in mg	NH_4CNS in g	Volumina Aether auf ein Volum Amylalkohol	Co in mg	Ni in mg	Co in mg	Ni in mg
1	149.7	151.9	8	1	239.9	61.5	+90.2	—90.4
2	»	»	»	4	159.0	142.1	+ 9.3	— 9.8
3	»	»	»	4	157.5	143.1	+ 7.8	— 8.8
4	»	»	»	8	155.3	146.0	+ 5.6	— 5.9
5	»	»	»	8	156.0	145.2	+ 6.3	— 6.7
6	»	»	»	12	153.5	147.9	+ 3.8	— 4.0
7	»	»	»	12	154.2	147.0	+ 4.5	— 4.9
8	»	»	»	16	153.3	148.0	+ 3.6	— 3.9
9	»	»	»	16	153.6	148.2	+ 3.9	— 3.7
10	»	»	»	20	152.1	149.1	+ 2.4	— 2.8
11	»	»	»	20	151.9	149.5	+ 2.2	— 2.4
12	»	»	»	25	151.2	150.2	+ 1.5	— 1.7
13	»	»	»	25	151.5	149.8	+ 1.8	— 2.1
14	»	»	»	30	151.3	149.9	+ 1.6	— 2.0
15	»	»	»	30	151.1	149.7	+ 1.4	— 1.8
16	»	»	4	25	176.8	124.5	+27.1	—27.4
17	»	»	12	25	150.1	151.7	+ 0.4	— 0.2
18	»	»	12	25	149.8	152.0	+ 0.1	+ 0.1

Diese Versuche zeigten, dass, während bei Anwendung eines Gemisches von 1 Volum Aether auf 1 Volum Amylalkohol (nach der Vorschrift von Vogel) sehr grosse Mengen von Nickel — fast 60 pCt. des Angewendeten — mit Kobalt zusammen sich lösten, die Bedingungen bei Vergrösserung der Aethermenge ganz entsprechend den oben angeführten Erfahrungen sich sehr schnell günstiger gestalteten. Als bestes Mischungsverhältniss erwies sich (Versuch 12, 13) ein Gemenge von 25 Volumina Aether auf 1 Volumen Amylalkohol. Weitere Vergrösserung der Aethermengen trug nicht zur Verbesserung der Resultate bei (Versuche 14, 15); doch zeigte sich nun, dass Veränderungen in der zugesetzten Menge Rhodanammon die Werthe stark beeinflussten, indem sie, wie schon oben erwähnt, auf die Beständigkeit des complexen Kobaltrhodan-Anions einwirkten. Verkleinerung der Ammoniumrhodanidmenge verschlechterte die Resultate sehr stark (Versuch 16), Vergrösserung derselben führte zu quantitativen Werthen. Bei Innehalten des vorgeschriebenen Flüssigkeitsvolumens für die Nickel-Kobaltlösung von höchstens 50 ccm sind mindestens 12 g Rhodanammon anzuwenden.

Nach diesen Erfahrungen wurde nun eine zweite Versuchsreihe ausgeführt, bei der wechselnde Mengen von Nickel und Kobalt unter Anwendung von 12 g Rhodanammonium und des Amylalkohol-Aethergemisches (1:25) untersucht wurden.

Tabelle II.

No. des Versuches	Angewendet		Gefunden		Differenz	
	Co in mg	Ni in mg	Co in mg	Ni in mg	Co in mg	Ni in mg
1	6.0	296.5	9.3	293.0	+ 3.3	— 3.5
2	60.2	242.0	60.7	241.4	+ 0.5	— 0.6
3	120.4	181.5	120.4	181.3	0	— 0.2
4	150.5	151.2	150.5	151.3	0	+ 0.1
5	180.6	121.0	180.5	120.5	— 0.1	— 0.5
6	240.8	60.5	240.9	59.9	+ 0.1	— 0.6
7	295.0	6.1	295.3	5 9	+ 0.3	— 0.2
1a	6.0	296.5	5.9	295.9	— 0.1	— 0.6

Sämmtliche Resultate dieser Versuchsreihe liegen innerhalb der Fehlergrenzen, mit Ausnahme des Versuches 1, bei dem neben grossen Mengen Nickel sehr geringe Mengen Kobalt vorhanden sind. Es zeigte sich, dass in diesem Falle eine Wiederholung des Ausschüttelns geboten ist, natürlich unter Reduction der dann anzuwendenden Flüssigkeitsvolumina. Die hierbei erhaltenen Resultate sind obiger Tabelle angefügt. (Versuch 1a.)

Die Methode giebt also für alle Mengenverhältnisse quantitative Werthe; doch ist bei Anwesenheit sehr geringer Mengen Kobalt neben grossen Mengen Nickel zweimaliges Ausschütteln geboten.

Zum Beweise der Verwendbarkeit der Methode bei der Untersuchung von Metallen und Erzen seien hier aus einer grossen Anzahl verschiedener ausgeführter Analysen vorläufig nur zwei Proben angeführt.

I. Analyse eines Kobalt-Nickel-Erzes aus Zemberg.

Der fein gemahlene Kies wurde mit Salpetersäure unter Zusatz von Brom aufgeschlossen, die Lösung mit Salzsäure eingedampft, durch Schwefelwasserstoff Kupfer, Blei und Arsen entfernt, Eisen nach der Acetatmethode niedergeschlagen und Nickel und Kobalt zusammen durch Bromwasser und Alkali als Superoxyde gefällt. Diese wurden alsdann in Salzsäure und schwefliger Säure gelöst, die Lösung eingedampft und nach der angegebenen Methode getrennt.

1) 1.3893 g Erz: 0.0553 g Co, 0.2173 g Ni.
2) 1.8408 g Erz: 0.0730 g Co, 0.2873 g Ni.

Dasselbe Erz wurde nach der Nitritmethode untersucht, und im Folgenden seien die Werthe neben einander gestellt:

	Erhalten durch Ausschütteln I	II	Erhalten nach der Nitritmethode
Co	3.98 pCt.	3.96 pCt.	4.07 pCt.
Ni	15.64 »	15.61 »	15.52 »
	19.62 pCt.	19.57 pCt.	19.59 pCt.

Das durch Ausschütteln erhaltene Nickel war absolut frei von Kobalt, mithin muss das nach der Nitritmethode erhaltene Kobalt geringe Mengen Nickel eingeschlossen haben.

II. Kobaltbestimmung in der Reichsnickelmünze.

Die Münze wurde in Salpetersäure gelöst; nach dem Eindampfen mit Salzsäure wurde Kupfer durch Schwefelwasserstoff entfernt und nach abermaligem Abdampfen Nickel und Kobalt ausgeschüttelt. Die ätherisch-alkoholische Lösung enthält neben Spuren Kobalt etwas Eisen und noch etwas Nickel; sie wurde abgedampft, nochmals unter Zusatz von ca. 3 g Rhodanammon auf ungefähr 15 ccm verdünnt und mit 50 ccm des Extractionsgemisches ausgeschüttelt. Die wässrige Nickellösung wurde mit der Hauptmenge vereinigt, die ätherisch-alkoholische Lösung mit einigen Tropfen einer 5-procentigen Sodalösung geschüttelt, wobei die geringe Menge Eisen niederfiel und die vorher röthlichviolette Lösung die blaue Kobaltrhodanidfärbung annahm. Es wurden folgende Werthe erhalten:

2.4025 g Sbst.: 0.0019 g Co. **0.079** pCt. Co. — 2.4031 g Sbst.: 0.0018 g Co. **0.075** pCt. Co.

Diese beide Beispiele, denen später noch andere Belege folgen sollen, beweisen die Verwendbarkeit der Methode selbst bei Anwesenheit kleinster Mengen Kobalt neben grossen Mengen Nickel zur Genüge.

Zum Schluss möge noch kurz die Frage behandelt werden, ob und eventuell welche Vortheile diese Methode vor den bisher angewendeten Verfahren zur Trennung von Nickel und Kobalt hat. Von den zahlreichen, in der Literatur angegebenen Methoden haben strenger Kritik und Nachprüfung[1]) nur drei Verfahren Stand halten können: 1. das alte Liebig-Wöhler'sche Verfahren[2]), aus der Lösung der gemischten Cyanide zuerst das Nickel mit Quecksilberoxyd niederzuschlagen, 2. die von F. W. Fischer[3]) zuerst angegebene Kaliumnitritmethode, 3. die Fällung des Kobalts durch Nitrosonaphtol nach Ilinski und v. Knorre[4]). Von diesen drei Methoden, die sehr exacte Resultate geben, wird die erste, die in der Ausführung sehr zeitraubend und schwierig ist, in der Praxis kaum angewendet. Die am meisten gebrauchte Kaliumnitritmethode ist sehr zeitraubend, zur vollständigen Ausfällung des Kobaltdoppelsalzes bedarf es allein 48-stündigen Stehens; das Nickel ist meist aus der Differenz zu bestimmen, und endlich erhält man bei Anwesenheit sehr kleiner Mengen

[1]) Gauhe, Zeitschr. für analyt. Chem. 5, 74. Krauss, Zeitschr. für analyt. Chem. 30, 277. R. Fischer, Inaug.-Dissert., Berlin 1888.

[2]) Ann. d. Chem. 65, 244, 70, 256. [3]) Pogg. Ann. 72, 464.

[4]) Diese Berichte 18, 699 [1885].

Kobalt neben grossen Mengen Nickel keine scharfen Resultate, da dann etwas Nickeldoppelnitrit mit auskrystallisirt. Die Fällung mit Nitrosonaphtol hat den Nachtheil des schwer veraschbaren, sehr voluminösen Niederschlages und der Nothwendigkeit, das Nickel aus der Differenz zu bestimmen.

Alle diese Schwierigkeiten umgeht die vorliegende Methode. Der Zeitaufwand nach dem Einfüllen der Salzlösung in den Schüttelapparat bis zum Beginn der Elektrolyse der getrennten Metalle beläuft sich selbst bei doppeltem Ausschütteln des Kobalts auf höchstens $1^1/_2$—2 Stdn.

Es bedarf wohl kaum des Hinweises, dass dort, wo Elektrolysirvorrichtungen fehlen, die getrennte Nickelnitrat- und Kobalt-Auflösung mit Bromwasser und Alkali gefällt und die Superoxyde durch Glühen im Wasserstoffstrome in Metall übergeführt werden können.

Berlin N., 21. Juni 1901. Wissenschaftl.-Chem. Laboratorium.

---

317. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen. LVII. Phenoxyfettsäure-nitroanilide.

[Mittheilung aus dem synthetischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 20. Juni 1901.)

α-Phenoxypropionyl-*o*-nitroanilid, $C_6H_5.O.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_4.NO_2$.

1.350 g Natriumphenolat und 3.2007 g Brompropionyl-*o*-nitroanilid reagirten nach etwa 10-stündigem Kochen mit 50 ccm Toluol neutral und ergaben 82 pCt. Umsetzung, während beim 12-stündigem Kochen von 9.581 g Phenolat und 22.435 g Anilid in Xylol 92 pCt. Umsetzung erzielt wurden. Nachdem das vom Bromnatrium abfiltrirte Xylol abgedunstet war, hinterblieb ein braungelbes Oel, das beim Reiben mit dem Glasstab krystallinisch erstarrte. Durch kalten Alkohol wurden auf der Thonplatte die dunkel gefärbten, öligen Beimengungen entfernt und die hinterbleibenden hellgelben Krystalle durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, sowie aus Ligroïn gereinigt.

Im ersten Falle gewannen wir dicke, kurze Prismen von bräunlich-gelber Farbe, im Letzteren hellgelbe, büschelförmige Nadeln oder mikroskopische rhombische Tafeln. Schmp. 88°. Der Körper war in Ligroïn, Benzol, Toluol, Xylol leicht, in Aether, Alkohol, Aceton,

Chloroform und Eisessig sehr leicht löslich. Im Vacuum destillirt er ohne Zersetzung. Sdp. 248° bei 28 mm Druck.

0.1222 g Sbst.: 10.8 ccm N (27°, 766 mm).

$C_{15}H_{14}O_4N_2$. Ber. N 9.79. Gef. N 9.84.

α-Phenoxybutyryl-o-nitroanilid, $C_6H_5.O.CH(C_2H_5).CO.NH.C_6H_4.NO_2$.

In 50 ccm Toluol waren 1.299 g Natriumphenolat und 3.2 g α-Brombutyrylnitroanilid nach 8—9-stündigem Kochen neutral geworden und ergaben 88.1 pCt. Umsetzung, während die Umsetzung von 5.2 g Phenolat und 12.823 g Anilid in Xylol 90 pCt. Umsetzung zeigte.

Nach dem Filtriren und Vertreiben des Lösungsmittels hinterblieben dunkelgelbe Oele, deren Stickstoffgehalt höher war als der berechnete (10.10, 10.16, 10.26, gegen 9.33 pCt.). Sie enthielten etwas Brom und zersetzten sich bei der Destillation im Vacuum. Um zu einem bromfreien Product zu gelangen, kochte man 7.685 g Phenolat mit 18.15 g Brombutyrylnitroanilid in 100 ccm Xylol. Nachdem nach 15 Stunden neutrale Reaction erzielt war, wurde 1 g Phenolat zugefügt und noch 4 Stunden gekocht. Die Reaction blieb alkalisch. Die Umsetzung betrug 97 pCt., der bromfreie Xylolrückstand 14.3 g statt 19.2 g. Ein Theil wurde im Vacuum destillirt, wobei fast nichts überging, trotzdem die Badtemperatur 300° (b = 34 mm) betrug. Bei Erhitzen über freier Flamme bildete sich ein dickes, nicht flüchtiges Harz. Die Analysen des lediglich im Vacuum bei 110° vom Xylol befreiten Oeles kommen den berechneten Werthen auf ungefähr 1 pCt. nahe.

0.2363 g Sbst.: 0.5654 g CO_2, 0.1193 g H_2O. — 0.1756 g Sbst.: 0.4203 g CO_2, 0.0895 g H_2O. — 0.1763 g Sbst.: 16.0 ccm N (27°, 766 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 64.00, H 5.33, N 9.33.
Gef. » 65.27, 65.29, » 5.65, 5.70, » 10.10.

α-Phenoxyisobutyryl-o-nitroanilid, $C_6H_5.O.C(CH_3)_2.CO.NH.C_6H_4.NO_2$.

Hr. stud. K. Krause, der einen Theil der Versuche mit den o-Nitroanilinderivaten ausführte, fand, dass der Einfluss des Lösungsmittels sich beim α-Bromisobutyrylnitroanilid folgendermaassen äussert:

Gekocht in	Benzol	Toluol	Xylol
Natrium-Phenolat	1.1410 g	1.084 g	1.018 g
Anilid	2.7183 »	2.688 »	2.525 »
nach	23 Stunden	18 Stunden	10 Stunden
	nicht neutral	neutral	
Procent der Umsetzung	76	83	94

Ein Controllversuch in Toluol mit 1.29 g Phenolat hatte nach 9½ Stunden 85.9 pCt. Umsetzung ergeben. Das Prüfen auf neutrale Reaction ist besonders bei den Nitroanilinderivaten unsicher, da leicht Natriumphenolatspuren, von kleinen Harz- und Krusten-Bildungen eingeschlossen, bei der Probeentnahme entgehen können. Die Aufarbeitung der Xylollösung, die bei der Umsetzung von 9.514 g Natriumphenolat mit 23.461 g Anilid erhalten worden war, lieferte einen krystallinischen Körper, der durch Umkrystallisiren aus Ligroïn gereinigt wurde. Es resultirten citronengelbe, seidenglänzende, fächerförmig gruppirte Nadeln vom Schmp. 71°, die sich zu Lösungsmitteln wie das oben beschriebene Propionylderivat verhielten, aber in Ligroïn etwas weniger löslich waren. Sdp. 236—237° bei 17 mm Druck (ohne Zersetzung).

0.1232 g Sbst.: 10.8 ccm N (29°, 758 mm). — 0.2005 g Sbst.: 16.7 ccm N (23°, 770 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 9.33. Gef. N 9.55. 9.50.

Um nachzuweisen, dass bei der Substitution des Broms durch den Phenoxylrest kein Platzwechsel eingetreten, d. h. der oben beschriebene Körper die α-Verbindung war, versuchte man die Darstellung aus *o*-Nitroanilin (11.88 g) und dem in der LV. Abhandlung beschriebenen α-Phenoxyisobutyrylchlorid (8.613 g). Beide Ingredientien waren in Benzol gelöst. Beim Zusammengiessen war keine Wärmeentwickelung bemerkbar.

Nach kurzer Zeit trat Trübung ein, und es schied sich ein feiner Niederschlag aus (5.95 g), Schmp. 154°. Aus der Benzollösung hatten sich nach zweitägigem Stehen noch 0.48 g desselben Körpers ausgeschieden, im Ganzen also 6.43 g oder 85 pCt. des berechneten (7.68 g) *o*-Nitroanilinchlorhydrats (Schmelzpunkt unter Zersetzung früher zu 152—153° beobachtet)[1]).

Der nach dem Abdestilliren des Benzols hinterbliebene Krystallkuchen wog 11.21 g, nach dem Abpressen auf Thon aber nur 8.75 g. Die Krystalle schmolzen anfangs von 55—59°, durch öfteres Umkrystallisiren aus 96-procentigem Alkohol ging der Schmelzpunkt auf 70.5—71.5° hinauf.

Der Körper erwies sich mit dem oben beschriebenen α-Phenoxyisobutyryl-*o*-nitroanilid als identisch.

0.1499 g Sbst.: 11.9 ccm N (16°, 764 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 9.33. Gef. N 9.35.

Es interessirte mich nun zu erfahren, ob neben diesem α-Phenoxyderivat bei der Verkettung noch ein β-Isomeres (I), resp. als Spaltungsproducte Phenol und Methacrylsäure-nitroanilid (II) auftreten:

I. $C_6H_5.O.CH_2.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_4.NO_2$.

II. $C_6H_5.OH + CH_2:C(CH_3).CO.NH.C_6H_4.NO_2$.

[1]) Diese Berichte 30, 1764 [1897].

Daher wurden 11.31 g Natriumphenolat und 28 g Bromisobutyrylnitroanilid mit 50 ccm Xylol 4 Stunden gekocht. Das Reactionsproduct war ziegelroth, die Reaction neutral. Die Masse wurde mit Natronlauge (3.6 g Natriumhydroxyd enthaltend) ausgeschüttelt, die wässrige Schicht mit Salpetersäure angesäuert und ausgeäthert.

Der Aether hinterliess 1.9 g vom Sdp. 170—185°. Da aber dieses für Phenol zu haltende Destillat nicht wie sonst erstarrte, und in Folge der Anwesenheit von Zersetzungsproducten die Phenolreaction mit Eisenchlorid undeutlich war, wurde Phenol aus diesem Destillat durch Destillation mit Wasserdampf übergetrieben und dann identificirt.

Die Menge war sehr gering, und folglich konnte auch nur sehr wenig Methacrylsäurenitroanilid entstanden sein. Die salpetersaure Lösung ergab bei der Titration nach Volhard 9.373 g Bromnatrium (ber. 10.04 g), also eine Umsetzung von 93.4 pCt.

Die theilweise abgedunstete Xylolschicht lieferte bei der fractionirten Krystallisation I. 13.47 g (Schmp. 68—70°); II. 1.95 g (Schmp. 67—69°); III. 1.10 g (Schmp. 68°). Aus diesen Fractionen wurde durch Umkrystallisiren aus Ligroïn das schon beschriebene α-Phenoxyisobutyrylnitroanilid vom Schmp. 70—71° bromfrei erhalten. Die Mutterlauge dieser Krystalle blieb auch nach dem völligen Abdestilliren des Lösungsmittels trotz längerem Stehen im Eiskeller ölig. Ihre Menge betrug 7.95 g. Dieses dunkelbraune Oel enthielt noch etwas Brom (0.91 bezw. 0.85 pCt.) und gab bei der Elementaranalyse Werthe, die eher auf Metacrylsäure-*o*-nitroanilid (I) als β-Phenoxyisobuttersäurenitroanilid (II) deuten.

0.2020 g Sbst.: 0.4313 g CO_2, 0.0930 g H_2O. — 0.2053 g Sbst.: 19.3 ccm N (24°, 764 mm). — 0.2393 g Sbst.: 22.3 ccm N (25°, 758 mm).

(I) $C_{10}H_{10}O_3N_2$. Ber. C 58.25, H 4.85, N 13.59.
(II) $C_{16}H_{16}O_4N_2$. » » 64.00, » 5.33, » 9.33.
Gef. » 58.54, » 5.15, » 10.56, 10.58.

α-Phenoxyisovaleryl-*o*-nitroanilid, $C_6H_5.O.CH(i\text{-}C_3H_7).CO.NH.C_6H_4.NO_2$.

1.480 g Natriumphenolat hatten mit 3.840 g α-Bromisovalerylnitroanilid nach 20-stündigem Kochen in Toluol 84 pCt. Umsetzung ergeben, während 5.008 g Phenolat und 12.996 g Anilid in Xylol nach 21 Stunden 89 pCt., dagegen bei Verwendung eines kleinen Phenolüberschusses nach 21 Stunden 96 pCt. Bromnatrium lieferten. Im letzteren Falle war das nach dem Abdestilliren des Xylols im Vacuum (Oelbad: 110°) hinterbleibende bräunliche Oel bromfrei. Die Analyse des Oels ergab Werthe, die auf die Anwesenheit einer kleinen, hartnäckig zurückgehaltenen Menge Xylols deuten. Bei dem Versuch, das Oel im Vacuum zu destilliren, ging in der

That noch etwas Xylol über, dann aber trat sofort Zersetzung unter Schäumen ein.

0.2284 g Sbst.: 0.5631 g CO_2, 0.1314 g H_2O. — 0.1989 g Sbst.: 0.4921 g CO_2, 0.1160 g H_2O. — 0.1418 g Sbst.: 11.6 ccm N (24°, 763 mm). — 0.2043 g Sbst.: 16.6 ccm N (25°, 764 mm).

$C_{17}H_{18}O_4N_2$. Ber. C 64.96, H 5.73, N 8.94.
Gef. » 67.25, 67.49, » 6.43, 6.52, » 9.21, 9.11.

Die Darstellung des *α*-Phenoxyisovalerylchlorids erreichte Hr. stud. F. Mitt, in dem er 41.8 g Säure[1]) und 44.8 g Phosphorpentachlorid mischte und, nachdem die Reaction vorüber war, noch kurze Zeit im Wasserbade erwärmte. Durch Destillation im Vacuum wurde das Oxychlorid (Sdp. 30—34° bei 10 mm Druck) abgetrennt und das Chlorid (38.6 g, ber. 45.8 g) vom Sdp. 154° bei 32 mm Druck isolirt.

0.4993 g Sbst., mit Kali zersetzt, in 100 ccm H_2O gelöst; 20 ccm davon brauchten 4.71 g $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{18}H_{13}O_2Cl$. Ber. Cl 16.70. Gef. Cl 16.78.

Als 24 ccm Benzollösung dieses Chlorids (7.8 g) mit einer Benzollösung von 10.13 g *o*-Nitroanilin (2 Mol.) vermischt wurden, trat keine Erwärmung und keine Fällung ein. Erst am anderen Tage konnten 2.64 g Nitroanilinchlorhydrat (Schmp. 152—153°)[2]) abgesogen werden, nach abermals 24 Stunden 0.96 g (Schmp. 155°), nach dem Abdestilliren der grössten Menge Benzol noch 0.12 g (Schmp. 151—152°), in Summa also 3.8 g (ber. 6.41 g), mithin nur 59.3 pCt. Umsetzung. Mit den Benzoldämpfen ging im Vacuum Säurechlorid über. Der Benzolrückstand erstarrte sehr langsam und nur theilweise. Die Isolirung der Krystalle war schwierig wegen des Anhaftens von Schmieren. Auf Thon gestrichen und mit Ligroïn gewaschen, sinterten sie bei 32° und schmolzen undeutlich bei etwa 40°. Nach der Stickstoffbestimmung (gef. 11.41, ber. 8.94 pCt.) musste man an die Beimengung von *o*-Nitroanilin (Schmp. 71°) denken. Zur Entfernung der Base wurde daher das Präparat in Aether gelöst und so aus ca. 2 g Substanz durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas etwa 0.4 g Nitroanilinchlorhydrat abgeschieden. Der nach dem Abdunsten des Aethers hinterbliebene ölige Rückstand lieferte beim Stehen auf Eis einige schön ausgebildete, schwach gelb gefärbte, flächenreiche Tafeln, die bei 47° schmolzen. Sie wurden auf Thon mit kaltem Ligroïn betupft, so von anhaftendem Oel befreit und sind der Stickstoffbestimmung zu Folge das gesuchte *α*-Phenoxyisovaleryl-*o*-nitroanilid.

0.2226 g Sbst.: 18.8 ccm N (25°, 763 mm).

$C_{17}H_{18}O_4N_2$. Ber. N 8.94. Gef. N 9.41.

---

[1]) Diese Berichte 33, 937 [1900]. [2]) Diese Berichte 30, 1764 [1897].

Die Derivate des *m*-Nitroanilins hat Hr. stud. A. Watschjanz[1]) dargestellt.

α-Phenoxypropionyl-*m*-nitroanilid,
$C_6H_5.O.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_4.NO_2$.

4.25 Natriumphenolat und 10 g Brompropionylnitroanilid wurden in 100 ccm Toluol 5—6 Stunden gekocht. Umsetzung 90 pCt. Das Toluol wurde abgedampft und der Rückstand in Alkohol gelöst. Nach einiger Zeit schieden sich körnige Krystalle aus, die mehrfach unter Zusatz von Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Farblose, bald kugelig, bald verzweigt angeordnete, kleine Prismen. Schmelzpunkt 118°.

0.1542 g Sbst.: 0.3560 g CO_2, 0.070 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 62.93, H 4.89.
Gef. » 62.96, » 5.07.

Der Körper ist schwer löslich in kaltem und heissem Wasser, in Mineralsäuren, in kaltem Ligroïn, löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, besonders in der Hitze. Bei dem Versuch, die Verbindung durch trockne Destillation der Ingredientien im Vacuum darzustellen, trat Zersetzung ein (Unterschied vom Phenoxypropionyl-*p*-toluid).

α-Phenoxybutyryl-*m*-nitroanilid,
$C_6H_5.O.CH(C_2H_5).CO.NH.C_6H_4.NO_2$.

4.19 g Natriumphenolat mit 10 g Brombutyrylnitroanilid, in Toluol 7 Stunden gekocht, ergaben 87 pCt. Umsatz. Das normale Verkettungsproduct wurde wie der vorige Körper isolirt, ähnelte ihm im Verhalten zu Solventien und stellt fettglänzende Krystallblättchen dar vom Schmp. 81°.

0.1532 g Sbst.: 0.3656 g CO_2, 0.0773 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 64.00, H 5.33.
Gef. » 64.08, » 5.61.

α-Phenoxyisobutyryl-*m*-nitroanilid,
$C_6H_5.O.C(CH_3)_2.CO.NH.C_6H_4.NO_2$.

Die Umsetzung von 4.19 g Phenolat und 10 g Bromisobutyrylnitroanilid vollzog sich glatt in siedendem Toluol. Nach 6 Stunden betrug sie 95 pCt. Aus der Toluollösung resultirte ein krystallinischer Körper, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 119° erschien. Die Löslichkeit war ähnlich der des Isomeren.

0.1064 g Sbst.: 0.2503 g CO_2, 0.0535 g H_2O. — 0.1088 g Sbst.: 0.2558 g CO_2, 0.0552 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 64.00, H 5.33.
Gef. » 64.15, 64.12, » 5.30, 5.63.

[1]) Diese Berichte 30, 3238 [1897].

Um die α-Structur dieses Körpers nachzuweisen, löste man 6.9 g *m*-Nitroanilin in Benzol und gab dazu eine Benzollösung von α-Phenoxyisobutyrylchlorid (5 g). Die Erwärmung war sehr gering. Es fiel das Nitroanilinchlorhydrat (Schmp. 215°)[1]) aus und zwar 4.35 g (Schmp. 204—205°), später 0.5 g (Schmp. 195—198°), in Summa: 4.85 g (ber. 4.93 g). Die Umsetzung war also glatt eingetreten. Der letzten Salzfraction waren schon geringe Mengen Krystalle beigemengt, die zwischen 109—110° schmolzen. Bei weiterem Eindampfen kamen 1.74 g vom Schmp. 113° und 2—3.5 g vom Schmp. 83—85°. In der Mutterlauge resp. in den Filtern bleiben sonach nur 2.45 g. Die letzten Fractionen wurden öfters aus Alkohol umkrystallisirt, wobei schliesslich das oben beschriebene α-Phenoxyisobutyryl-*m*-nitroanilid in farblosen Nadeln vom Schmp. 118° resultirte.

0.1914 g Sbst.: 15.05 ccm N (14°, 771 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 9.33. Gef. N 9.33.

α-Phenoxyisovaleryl-*m*-nitroanilid,
$C_6H_5.O.CH(i\text{-}C_3H_7).CO.NH.C_6H_4.NO_2$.

2.05 g Natriumphenolat und 5 g Bromisovalerylnitroanilid gaben, in 60 g Toluol gekocht, nach 5 Stunden neutrale Reaction und 84 pCt. Umsetzung. Beim Abdampfen des Toluolfiltrates schieden sich keine Krystalle ab. Das gelbe, dicke Oel enthielt noch etwas Brom, gab aber bei der Verbrennung Zahlen, die auf obige Formel stimmten:

0.1692 g Sbst.: 0.4004 g CO_2, 0.0884 g H_2O.

$C_{17}H_{18}O_4N_2$. Ber. C 64.96, H 5.73.
Gef. » 64.55, » 5.81.

Beim Versuch, den Körper im Vacuum zu destilliren, trat Zersetzung ein, indem unter lebhafter Gasentwickelung sich ein undestillirbarer, zäher Rückstand ergab. Da wiederholt die Erfahrung gemacht worden war, dass eine Beimengung der brombaltigen Ausgangsmaterialien die Rectification der Verkettungsproducte durch Destillation im Vacuum unmöglich machte, indem dann meist Zersetzung der ganzen Masse eintrat, wurde noch folgender Versuch ausgeführt: Nachdem 7.7 g Natriumphenolat und 20 g Bromisovalerylnitroanilid in 100 ccm Xylol neutral gekocht worden waren, wozu ca. 4½ Stunden erforderlich waren, wurde der Masse eine Spatelspitze voll Natriumphenolat zugesetzt und noch eine Stunde gekocht. Die Reaction blieb dann alkalisch. Es wurden 6.85 g Bromnatrium abfiltrirt, die sich nach der Filtration auf 6.4375 g reducirten. Da 6.83 berechnet sind, betrug die Umsetzung hier 94.25 pCt. Aus der Xylollösung wurde durch Ausschütteln mit Natronlauge keine be-

[1]) Diese Berichte 30, 2766 [1897].

deutendere Menge Phenol gewonnen (1.4 g Krystalle) vom Sdp. 170—185°. Als das Xylol im Vacuum abdestillirt worden war, bis das Thermometer im Dampf 115° zeigte, betrug das restirende Oel, das nun ganz bromfrei war, 18.7 g (ber. 20.9 g). Beim Versuch, dieses Oel im Vacuum zu rectificiren, trat aber wieder Zersetzung ein, die in folgenden Zahlen ihren Ausdruck findet:

— 100° 0.9 g, — 200° 1.15 g, — 230° 3.7 g.

Undestillirbarer Rest: 10.6 g, Verlust: 2.4 g.

Auch bei der Darstellung des Phenoxyvaleryl-*m*-nitroanilids aus der Base, 28.87 g, in siedendem Benzol gelöst, und dem Phenoxyvalerylchlorid, 22.25 g, waren Umständlichkeiten bei der Reinigung zu überwinden. Als die heissen Benzollösungen zusammengegossen wurden, trat sofort die Reaction ein, wobei sich das Nitroanilinchlorhydrat als voluminöser gelber Niederschlag ausschied. Nachdem noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade gekocht worden war, wurde der Niederschlag kalt abfiltrirt. Am folgenden Tage hatte sich noch etwas Chlorhydrat abgesetzt, das gleichfalls durch Filtration entfernt wurde. Nach dem Abdunsten des Benzols hinterblieb ein chlorhaltiges Oel, das nach 3-wöchentlichem Stehen im Eisschrank fest wurde. Der Körper schmolz bei 58°, löste sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol, kam aber aus allen diesen Lösungen stets als Oel heraus. Als die Benzollösung mit Ligroïn gefällt wurde, entstand ein gelbliches Oel, das nach kurzer Zeit fest wurde. Obwohl die Krystalle ziemlich glatt bei 64° schmolzen, waren sie doch nicht einheitlich, sondern bestanden aus einem gelben und einem farblosen Körper. Nach zehnmaligem Lösen in Benzol und fractionirtem Fällen mit Ligroïn wurde ein Theil des gelben Körpers rein erhalten; er erwies sich als *m*-Nitroanilin, Schmp. 109°. Der farblose Körper aber konnte so nicht rein abgetrennt werden. Dies gelang erst, als das Gemisch in 96-procentigem Alkohol gelöst und mit Wasser fractionirt gefällt wurde. Der Schmelzpunkt war nach 3-maligem Umlösen constant 77°. Das *α*-Phenoxyvaleryl-*m*-nitroanilid stellt farblose, lange Tafeln dar, die sich gegenseitig kreuzförmig durchbrechen.

0.1014 g Sbst.: 0.2412 g CO_2, 0.0489 g H_2O.

$C_{17}H_{18}O_4N_2$. Ber. C 64.96, H 5.73.
Gef. » 64.89, » 5.38.

Die beschriebene Darstellung hat Hr. stud. F. Mitt ausgearbeitet. die folgenden Derivate des *p*-Nitroanilins sind grösstentheils von Hrn. stud. S. Hirschfeld[1]) erhalten worden.

[1]) Diese Berichte 31, 3238 [1898].

α-Phenoxypropionyl-*p*-nitroanilid, $C_6H_5.O.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_4.NO_2$.

4.25 g Natriumphenolat und 10 g *α*-Brompropionylnitroanilid reagirten nach 8-stündigem Kochen in 50 ccm Toluol neutral. Umsetzung: 84 pCt. Das Toluolfiltrat schied beim Verdunsten hellgelbe, rundliche Blättchen aus, die nach dreimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in durchsichtige, dicke, hellgelbe Prismen vom Schmp. 141—142° übergingen.

0.1252 g Sbst.: 11.3 ccm N (23°, 759 mm).

$C_{15}H_{14}O_4N_2$. Ber. N 9.78. Gef. N 10.28.

Der Körper ist nicht löslich in kaltem Ligroïn, schwer löslich in kaltem Wasser, Mineralsäuren; löslich in heissem Wasser, in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, heissem Ligroïn, leicht löslich in kaltem Aceton und Eisessig, sowie in heissem Schwefelkohlenstoff; sehr leicht löslich in Alkohol, ferner in heissem Aether, Chloroform, Aceton und Eisessig.

α-Phenoxybutyryl-*p*-nitroanilid, $C_6H_5.O.CH(C_2H_5).CO.NH.C_6H_4.NO_2$.

4 g Natriumphenolat und 10 g Brombutyryl-*p*-nitroanilid wurden mit 50 ccm Toluol 8 Stunden gekocht. Die Reaction erschien neutral, die Umsetzung betrug nur 78 pCt. Die Toluollösung hinterliess ein dickes, bromhaltiges Oel, das beim Stehen harzartig wurde. Durch Lösen in verdünntem Alkohol, Fällen mit Wasser und darauffolgende Krystallisation aus Ligroïn wurden gelbliche, mikroskopische Nadeln vom Schmp. 108° erhalten, die in Wasser und Mineralsäuren unlöslich, in den organischen Solventien löslich waren. Um zu einem bromfreien Endproduct zu gelangen, kochte man 8.7 g Phenolat mit 21.5 g Brombutyrylnitroanilid in 100 ccm Toluol 9 Stunden neutral, fügte sodann 0.5 g Phenolat zu und kochte noch eine Stunde. Die Reaction war alsdann alkalisch; die Umsetzung betrug 96.19 pCt. Nach Ausschüttelung des Phenols und Abdestilliren des Xylols hinterblieben 21.4 g Oel (ber. 22.58 g). Dasselbe erstarrte zu Warzen, die, aus Alkohol krystallisirt, sich als bromfrei erwiesen.

0.2265 g Sbst.: 0.5323 g CO_2, 0.1135 g H_2O. — 0.2232 g Sbst.: 18.0 g ccm N (24°, 764 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 64.00, H 5.33, N 9.33.
Gef. » 64.10, » 5.69, » 9.10.

α-Phenoxyisobutyryl-*p*-nitroanilid, $C_6H_5.O.C(CH_3)_2.CO.NH.C_6H_4.NO_2$.

4.0 g Natriumphenolat und 10 g Bromisobutyrylnitroanilid reagirten nach 6-stündigem Kochen in Toluol neutral. Umsetzung 79 pCt. Aus dem Toluolfiltrat kamen schwer lösliche, hellgelbe Nadeln heraus,

die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 182° schmolzen und sich als das normale Verkettungsproduct erwiesen:

0.1290 g Sbst.: 10.8 ccm N (22°, 764 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 9.33. Gef. N 9.53.

Um die α-Natur dieses Körpers nachzuweisen, versuchte man zunächst, ihn durch Essigsäureanhydrid zu α-Phenoxyisobuttersäure zu spalten, was jedoch nicht gelang. Dagegen glückte die Synthese der Verbindung aus 6.9 g *p*-Nitroanilin (in sehr viel Benzol gelöst) und 5 g Phenoxyisobutyrylchlorid (gleichfalls in Benzollösung). Beim Zusammengiessen trat keine Temperaturänderung ein. Die erste Ausscheidung betrug 2.65 g, die durch fractionirtes Eindampfen erhaltenen weiteren Mengen zeigten folgende Schmelzintervalle:

I. 2.65 g: 198—199°. — II. 3.23 g: 130—135°. — III. 2.40 g: 136—172°. — IV. 0.51 g: 152—170°. — V. 0.7 g: 131°.

Summe: 9.49 g. Berechnet sind 11.9 g, also sind 2.41 g in den Filtern bezw. Gefässen geblieben. Die erste Fraction war Nitroanilinchlorhydrat (Schmp. 203—207°)[1]), die folgenden erwiesen sich dann als Gemische von *p*-Nitroanilin (Schmp. 147°) mit dem α-Phenoxyisobutyryl-*p*-nitroanilid, die durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol getrennt wurden und schliesslich blassgelbe Nadeln vom constanten Schmp. 183° lieferten, während die Base in den Mutterlaugen blieb.

0.1506 g Sbst.: 12.05 ccm N (15.5°, 774 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 9.33. Gef. N 9.52.

Da sich aus den unten zu erwähnenden Umsetzungszahlen ergeben hatte, dass die Combination von Natriumphenolat mit α-Bromisobutyryl-*p*-nitroanilid einen auffallend hohen Werth lieferte, wurde versucht festzustellen, ob neben dem basischen Hauptproduct der Umsetzung, der α-Phenoxyverbindung, nicht etwa noch ein β-Isomeres (I) auftritt bezw. ob vielleicht der Spaltungsprocess statt hat, der zu Phenol und Methacrylsäure-*p*-nitroanilid (II) führen müsste:

I. $C_6H_5.O.CH_2.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_4.NO_2$

II. $C_6H_5.OH + CH_2:C(CH_3).CO.NH.C_6H_4.NO_2$.

2.26 g Phenolat und 5.6 g Bromisobutyrylnitroanilid, mit 50 ccm Xylol, gekocht reagirten nach 3 Stunden neutral. Als das Reactionsproduct mit Natronlauge geschüttelt wurde, schieden sich 2.05 g Verkettungsproduct krystallinisch aus (Schmp. 176°). Die mit Salpetersäure angesäuerte Natronschicht gab an Aether ein rothes, nach Phenol riechendes Oel ab, aus dem durch Wasserdampf ein wenig Phenol abgetrieben werden konnte. Die Brombestimmung in der salpetersauren Lösung ergab 76 pCt. Umsatz. Die Xylolschicht lieferte beim Verdunsten: I. 2.05 g (Schmp. 176°); II. 0.3 g (Schmp. 176—179°); III. 0.18 g (Schmp. 176°). Diese Fractionen waren bromhaltig und

[1]) Diese Berichte 30, 2767 [1897].

ergaben das obige α-Phenoxyderivat (Schmp. 182°). Nun wurde das Xylol im Vacuum aus dem Wasserbade abdestillirt. Es hinterblieben 2.8 g, die beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol noch 0.35 g des vorigen Körpers, Schmp. 175°, ergaben, während 0.4 g von 108—110° und der Rest undeutlich gegen 100° schmolz. Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol engte das Schmelzintervall auf 102—103° ein. Dieses Product musste ein neuer Körper sein. Obiger Versuch hatte mithin von dem berechneten 5.86 g Verkettungeproduct 2.88 g, also etwa 50 pCt. an α-Phenoxyproduct ergeben. Da die quantitative Isolirung des in den Mutterlaugen zu suchenden β-Isomeren durch die Anwesenheit von kleinen Xylolmengen erschwert wurde, wählte ich für den definitiven Aufklärungsversuch das Lösungsmittel Benzol.

30 g BromisobutyryInitroanilid und 12.12 g Natriumphenolat wurden in 250 ccm Benzol 20 Stunden lang gekocht. Sodann wurde vom Bromnatrium abfiltrirt: erhalten 9.45 g (ber. 10.76 g). Die Titration des Salzes ergab 7.824 g, mithin 78 pCt. Umsetzung.

Die Bromnatriumlösung war stark gelb gefärbt. Sie wurde schwach alkalisch gemacht, eingedampft, angesäuert und ausgeäthert. Der sehr geringe Rückstand, der nach dem Verdampfen des Aethers geblieben war, zersetzte sich schon bei 50°. Das Benzolfiltrat wurde im Vacuum im Wasserbade von Benzol befreit und zuletzt im Oelbade erhitzt, bis das Thermometer über 100° stieg. Rückstand 31.9 g. Bisher waren also erhalten:

31.9 + 7.82 g + 1.63 = 41.35 g, gegen 42.12 g, die verwendet waren. Die 31.9 g gaben beim Lösen in Benzol zuerst 16.5 g fast farbloses bromfreies α-Phenoxyisobutyrylnitroanilid (Schmp. 181°), also, ähnlich wie oben, 52 pCt. des Berechneten. Die Benzolmutterlauge wurde mit Natronlauge geschüttelt, die alkalische Schicht getrennt, angesäuert, ausgeäthert, der Aether mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Er lieferte nur 0.9 g eines braunen, zwischen 170° und 180° aufgefangenen Oels, das zwar nach Phenol roch, aber nicht erstarrte. Demnach war auf die Bildung der oben sub II. formulirten Spaltungskörper nicht Rücksicht zu nehmen. Die Benzolschicht wurde ebenfalls mit Chlorcalcium getrocknet und in einer Krystallisirschale im Vacuumschranke bei 173 mm und 95° zu constantem Gewicht erhitzt; erhalten 12.65 g, mithin Verlust bei den seitherigen Operationen 1.85 g. Beim Umkrystallisiren dieser 12.65 g aus verdünntem Alkohol wurden gewonnen:

I. 4.7 g, Schmp. 100—103°; II. 2.5 g, Schmp. 100—101°; III. 1 78 g, Schmp. 55—70°; IV. 0.8 g; V. 0.95 g; VI. 0.5 g.

Alle Fractionen zeigten etwas Bromreaction, die letzten drei waren klebrig, sodass das Schmelzintervall nicht bestimmt werden konnte. Der Rest, in welchem noch 1.42 g stecken konnten, verharzte. Durch

nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurden die Fractionen I und II bromfrei und lieferten schliesslich silberglänzende, hellgelbe Blättchen vom Schmp. 109°, die nach den Analysen das

β-Phenoxyisobutyryl-*p*-nitroanilid, $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_4.NO_2$,

sind.

0.2237 g Sbst.: 0.5218 g CO_2, 0.1088 g H_2O. — 0.2118 g Sbst.: 17.4 ccm N (25°, 773 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 64.00, H 5.33, N 9.33.
Gef. » 63.63, » 5.44, » 9.33.

α-Phenoxyisovaleryl-*p*-nitroanilid, $C_6H_5.O.CH(i\text{-}C_3H_7).CO.NH.C_6H_4.NO_2$.

Hr. stud. Hirschfeld hatte mit 3.85 g Natriumphenolat und 10 g Bromisovalerylnitroanilid nach 6-stündigem Kochen in 50 ccm Xylol neutrale Reaction und 88 pCt. Umsetzung erzielt, aber die aus dem Xylolfiltrat ausfallenden Krystalle vom Schmp. 159—160° erwiesen sich als stark brombaltig. Da die Rectification der brombaltigen öligen Rückstände durch Destillation im Vacuum wegen Zersetzung nicht ausführbar war, wurden 6.5 g Natriumphenolat mit 17.12 g Anilid (molek. Mengen) in 100 ccm Xylol 9 Stdn. gekocht und als dann neutrale Reaction eingetreten war, noch circa 0.3 g Natriumphenolat zugesetzt. Die Reaction blieb beim weiteren Kochen alkalisch. Die Umsetzung betrug 94 pCt., das isolirte Phenol wog 1.01 g (Sdp. 170—185°). Die über Chlorcalcium getrocknete Xylollösung wurde im Vacuum aus dem Wasserbade abdestillirt. Nach 5 Stdn. war das Gewicht des Rückstandes constant: 16.01 g (ber. 17.86 g). Der Verlust rührt davon her, dass immer etwas Xylollösung beim Chlorcalcium bleibt. Dieses bräunliche Oel gab beim Stehen Krystalle, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Es resultirten gelbliche, zu Warzen vereinigte Nadeln, die sich als identisch erwiesen mit dem gleich zu beschreibenden Product vom Schmp. 125°.

0.2096 g Sbst.: 17.0 ccm N (25°, 765 mm).

$C_{17}H_{18}O_4N_2$. Ber. N 8.94. Gef. N 9.11.

Die Umsetzung von 10.13 g *p*-Nitroanilin (in 2 L Benzol gelöst) mit 7.8 g Phenoxyisovalerylchlorid (24 ccm Benzollösung) ergab allmählich einen gelblichen Niederschlag (I). Nach 2 Tagen war die Fraction II ausgefallen, dann wurde die grösste Menge des Benzols abdestillirt und Fraction III erhalten, durch weiteres Eindampfen die anderen Fractionen. Das abdestillirte Benzol roch stark nach Chlorverbindungen des Phosphors, rauchte an der Luft, reagirte mit Wasser sauer und zeigte Chlorreaction, Erscheinungen, die wohl auf die nicht genügende Reinheit des Säurechlorids zurückzuführen sind.

			g	Schmelzintervall	
Ausbeuten:	I.	. .	3.29	193—194°	} *p*-Nitroanilinchlor-
»	II.	. .	1.33	189—190.5°	} hydrat, ber. 6.41 g.
»	III.	. .	2.38	106—147°	
»	IV.	. .	0.53	105—107°	unvollständig.
»	V.	. .	8.5	90—94°	»

Mithin Summe 16.03 (ber. 17.03), Verlust beim Destilliren und Abpressen: 1.9 g. Durch öfteres Umkrystallisiren der Fractionen III—V aus 96-procentigem Alkohol wurden farblose Nadeln erhalten, die einen Stich in's Gelbliche besassen. Schmp. 125°, im Vacuum ohne Zersetzung flüchtig.

0.1835 g Sbst.: 13.8 ccm N (16°, 770 mm).

$C_{17}H_{18}O_4N_2$. Ber. N 8.94. Gef. N 8.88.

Die Umsetzungen von Natriumphenolat (0.5 g) mit den molekularen Mengen der Bromfettsäurenitroanilide hatten nach 1-stündigem Kochen in Benzol Hrn. stud. S. Gerbert folgende Procentwerthe geliefert.

Nitroanilin	Propion-	Butter-	Isobutter-	Isovalerian-Säure
ortho . . .	23.2, 23.2	17.3, 17.9	43.2, 46.4	6.96, 6.96
meta . . .	48.7, 53.8	31.3, 32.4	49.8, 53.3	22.6, 24.3
para . . .	41.0, 41.7	23.2, 29.2	60.5, 60.9	15.1, 16.8

Wir haben also folgende Scala:

Propion-	Säurerest	. . . . . m > p > o
Butter-	Säurerest	. . . . . m = p > o
Isobutter-	Säurerest	. . . . . p > m > o
Isovalerian-	Säurerest	. . . . . m > p > o

d. h. der Isobuttersäurerest machte, wie so oft, eine Ausnahme. Andererseits ist die Scala für den Einfluss des Fettsäurerestes:

ortho	Isobutter- > Propion- > Butter- > Isovalerian-	} Säurerest.
meta	Isobutter- = Propion- > Butter- > Isovalerian-	} Säurerest.
para	Isobutter- > Propion- > Butter- > Isovalerian-	} Säurerest.

Hier zeigte sich der Meta-Einfluss darin, dass der sonst recht beträchtlichen Vorsprung des Isobutter-Radicales gegenüber dem Propionyl-Radical aufgehoben wird.

Auch bei dieser Arbeit erfreute ich mich der vorzüglichen Unterstützung von Seiten der HHrn. Dr. R. Koch und Ingenieur-Chemiker F. Reinfeld.

318. Edgar Wedekind: Ueber die Gewinnung von Säureanhydriden mit Hülfe von tertiären Aminen[1]).

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen]

(Eingeg. am 18. Juni 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Dass manche Säureanhydride aus den entsprechenden Carbonsäurechloriden unter Mitwirkung von tertiären Basen gewonnen werden können, ist eine Thatsache, über die schon einige Beobachtungen vorliegen; so hat Minunni[2]) Benzoësäureanhydrid dargestellt durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Pyridin und darauf folgende Zerlegung eines hypothetischen Additionsproductes der Componenten durch Wasser. Neuerdings haben Knoll & Co. ein Patent[3]) auf Darstellung gemischter Säureanhydride genommen, in welchem ebenfalls tertiäre Basen, wie Pyridin und Chinolin, eine Rolle spielen; auch hier wird die Annahme gemacht, dass die angewandten Säurechloride mit den betreffenden Basen zunächst reactionsfähige Additionsproducte bilden, welche sich dann in indifferenten Lösungsmitteln mit anderen Säuren unter Erzeugung von gemischten Anhydriden umsetzen.

Thatsächlich sind aber derartige quaternäre Ammoniumsalze bisher nicht isolirt worden, und es ist Grund zu der Annahme vorhanden, dass sie überhaupt nicht existenzfähig sind: in einer Reihe von Versuchen, die demnächst an anderem Orte eingehend beschrieben werden sollen, habe ich mich davon überzeugt, dass starke Säurehalogenide mit starken tertiären Aminen zwar lebhaft reagiren — selbst bei grosser Verdünnung in indifferenten Lösungsmitteln —, dass hierbei aber nicht quaternäre Additionsproducte der allgemeinen Formel $R:N<^{CO.r}_{Hlg}$, sondern einfach die halogenwasserstoffsauren Salze der betreffenden Amine gebildet werden[4]). Die beständigen Hydrohalogenide werden meistens in quantitativer Ausbeute erhalten, vorausgesetzt, dass es sich um die luftbeständigen Salze des Triäthylamins, Tripropylamins, Benzylpiperidins u. s. w. handelt; bei Verwendung von Pyridin lassen sich hingegen quantitative Versuche wegen der Zerfliesslichkeit seiner Salze (Hydrochlorid und Hydrobromid) nicht mit Sicherheit durchführen. Indirect lässt sich aber auch hier in manchen Fällen aus der Art und Menge der gebildeten

---

[1]) Ueber dieses Thema habe ich bereits im Februar 1900 in der Tübinger chem. Gesellschaft vorgetragen; vergl. Chemiker-Zeitung 1900, No. 21 (S. 214).

[2]) Gazz. chim. ital. 22, II, 113 ff. [3]) D. R. P. No. 117267.

[4]) Chloride schwacher Säuren, die, wie das Pikrylchlorid, nicht die Gruppe .CO.Cl enthalten, addiren sich an tertiäre Basen: das Pyridinpikrylchlorid ist z. B. das Chlorid des Pyridinpikrats.

secundären Producte schliessen, dass der Reactionsverlauf ein analoger ist. Letzterer führt nämlich, wie aus folgender allgemeiner Gleichung:

$$(R_1.R_2.)CH.CO.Hlg + R:N = R:N<\begin{matrix}H\\Hlg\end{matrix} + (R_1.R_2.)\dot{C}.\dot{C}O$$

zu ersehen ist, in zweiter Linie zu Körpern, welche durch Halogenwasserstoffentziehung aus den Säurehaloïden gebildet sind. Während nun bei Abwesenheit von Wasser und hydroxylhaltigen Verdünnungsmitteln häufig Polymerisation[1]) der an sich unbeständigen Atomgruppirung $(R_1.R_2.)C_2O$ eintritt, so lässt sich bei sofortiger Aufarbeitung der Reactionsgemische mit Wasser in vielen Fällen die Bildung von Säureanhydriden beobachten. So wurde aus Isobutyrylchlorid Isobuttersäureanhydrid gewonnen, aus α-Brompropionylbromid α-Brompropionsäureanhydrid u. s. w. Als besonders geeignet zur Darstellung des Zimmtsäureanhydrides erwies sich die Umsetzung von Zimmtsäurechlorid mit Pyridin. Das Isobuttersäure- und das Zimmtsäure-Anhydrid wurden durch Einwirkung von Phenylhydrazin glatt in die entsprechenden Hydrazide[2]) übergeführt, während das α-Brompropionsäureanhydrid durch Erwärmen mit Anilin in α-Anilinopropionsäure verwandelt wurde.

Bemerkenswerth ist, dass in einer längeren Versuchsreihe, die mit Phenylessigsäurechlorid und Tertiärbasen angestellt wurde, nur gelegentlich das Auftreten von Phenylessigsäureanhydrid beobachtet werden konnte; dafür wurde des öfteren ein Keton, und zwar das Diphenylaceton (Dibenzylketon), erhalten, welches nicht nur durch das schon bekannte Oxim, sondern auch durch das prächtig krystallisirende Semicarbazon $C_6H_5.CH_2.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_2.C_6H_5$ (N.NH.CO.NH$_2$) charakterisirt werden konnte. Vermuthlich wird ein Theil des Reactionsgemisches durch das Wasser in phenylessigsaures Pyridin verwandelt, und dieses erleidet bei der Destillation dieselbe Umwandlung, wie phenylessigsaures Calcium bei der Ueberführung in Diphenylaceton.

Was nun endlich den Reactionsmechanismus der Bildung von Säureanhydriden aus den entsprechenden Haloïden betrifft, so hat die von einigen Forschern gemachte Annahme, dass der Process durch Vermittelung von Additionsproducten zu Stande kommt, aus den eingangs angeführten Gründen wenig Wahrscheinlichkeit für sich. In denjenigen Fällen, in welchen der Feuchtigkeitsgehalt der Luft, sowie das

---

[1]) Dieselbe führt, wie ich demnächst in einer in Gemeinschaft mit Hrn. J. Haeussermann ausgeführten Untersuchung zeigen werde, zu oft wohlcharakterisirten Ringgebilden.

[2]) Vergl. auch Autenrieth, diese Berichte 34, 170 [1901].

Verdünnungsmittel direct die Anhydridbildung veranlasst, wird der Vorgang durch folgende summarische Gleichung:

$$2\,R.CO.Hlg + H_2O + 2\,r{:}N = (R.CO)_2O + 2\,(r{:}N.H\,Hlg).$$

zwanglos wiedergegeben. Dementsprechend ist die Reaction in dem oben erwähnten Knoll'schen Patent folgendermaassen zu formuliren:

$$R_1.CO.Cl + R_2.COOH + r{:}N = R_1.CO.O.CO.R_2 + r{:}N.HCl.$$

Es handelt sich hier offenbar um eine Erweiterung der Schotten-Baumann'schen Reaction, welche sich nicht nur auf alkoholische und phenolische Hydroxylgruppen, sondern auch auf Säurehydroxyle erstreckt. Eine Beobachtung, deren Kenntniss ich einer gefälligen Privatmittheilung des Hrn. Prof. v. Pechmann verdanke, bestätigt diese Anschauung auf das Beste: beim Schütteln von Benzoylchlorid mit einer wässrigen Lösung von Natriumbenzoat in der Kälte bildet sich nämlich Benzoësäureanhydrid[1]). Demgemäss hätte man sich den Verlauf der Reaction zwischen Säurehalogeniden und Tertiärbasen unter Mitwirkung von Wasser so vorzustellen, dass zunächst ein Theil des Halogenides in die entsprechende Säure bezw. in deren Aminsalz verwandelt wird, worauf Umsetzung mit unverändertem Haloïd im Sinne der Schotten-Baumann'schen Reaction erfolgt; die Bindung der Salzsäure wird durch das tertiäre Amin bewirkt, welches, im Ueberschuss angewandt, die Reaction beschleunigen wird.

Andererseits halte ich es nicht für ausgeschlossen, dass zuweilen — namentlich in concentrirten Lösungen — die Anhydridbildung erst nach erfolgter Halogenwasserstoffentziehung[2]) (s. o.) auf Zugabe von Wasser in secundärer Reaction erfolgte; dieser Möglichkeit trägt folgendes Schema Rechnung:

$$2\,(R_1.R_2).CH.CO.Hlg \longrightarrow 2\,(R_1.R_2).C.CO \xrightarrow{H_2O} [(R_1.R_2).CH.CO]_2{:}O.$$

---

[1]) Neuerdings hat W. Bauer (»Ueber das benachbarte Dihydrotetrazin«, Inaugural-Dissertation, Tübingen 1901) unter den Benzoylirungsproducten des Dimethyldihydrotetrazins — mit Benzoylchlorid und überschüssigem Natriumbicarbonat — grössere Mengen von Benzoësäureanhydrid beobachtet. Es ergab sich, dass dieser Körper schon durch Umsetzung von Benzoylchlorid mit Bicarbonat entsteht, ein Vorgang, der durch folgende Gleichung wiedergegeben wird:

$$2\,C_6H_5.COCl + 2\,NaHCO_3 = 2\,NaCl + H_2O + 2\,CO_2 + C_6H_5.CO.O.CO.C_6H_5.$$

Dieser Process wird dem oben gesagten zu Folge in zwei Phasen aufzulösen sein: Bildung von Natriumbenzoat aus einer Molekel Benzoylchlorid und Umsetzung des ersteren mit der zweiten Molekel Säurehaloïd.

[2]) Hierbei ist die Voraussetzung gemacht, dass die Atomgruppirung $(R_1.R_2).C_2O.$ vorübergehend in Lösung als solche existenzfähig ist.

In jedem Falle erfordert diese Methode zur Gewinnung von Anhydriden der Monocarbonsäuren die Mitwirkung einer Molekel Wasser!

Isobuttersäureanhydrid, $[(CH_3)_2.CH.CO]_2O$,

wurde erhalten, als 12 g frisch dargestelltes und destillirtes Isobutyrylchlorid in ätherischer Lösung langsam mit 9 g Pyridin — ebenfalls mit Aether verdünnt — unter Kühlung und Umrühren versetzt wurden. Es bildet sich ein schneeweisser Niederschlag[1]), der sich beim Stehen an der Luft vermehrt, und welcher mehrere Male mit Aether gewaschen und feucht in den Exsiccator gebracht wird. Das Filtrat trübt sich sofort von Neuem, man filtrirt wieder und lässt stehen bis eine Probe beim Filtriren klar bleibt. Dann wird mit wenig eiskaltem, schwefelsäurehaltigem Wasser versetzt und die ätherische Schicht abgehoben; letztere wird mehrere Male mit sehr verdünnter Sodalösung und schliesslich einmal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Verjagen des Aethers wurden 6 g Rohproduct erhalten, welches beim Rectificiren nur wenig Vorlauf giebt: das Thermometer steigt von 160° langsam bis auf 170°. Die Hauptmenge siedet schliesslich constant von 178—179°[2]) (Barometerstand 726 mm).

Dass in dem gewonnenen Oel wirklich das Anhydrid der Isobuttersäure vorlag, zeigte sich deutlich an dem Verhalten gegen Phenylhydrazin: es trat sofort lebhafte Erwärmung ein und darauf erstarrte das Gemisch zu einem Krystallbrei, welcher mit verdünnter Essigsäure ausgewaschen und aus sehr verdüntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Das Isobuttersäurephenylhydrazid[3]) bildete atlasglänzende Blättchen vom Schmp. 140°.

$C_{10}H_{14}ON_2$. Ber. N 15.07. Gef. N 16.02.

In ähnlicher Weise konnte die Bildung von Isovaleriansäureanhydrid[4]) (Sdp. 200—210°) beobachtet werden, als Isovalerylchlorid und Tripropylamin in feucht-ätherischer Lösung verarbeitet wurden; hierbei tritt als Nebenproduct Isovaleriansäureäthylester auf, welcher seine Entstehung nur einer Betheiligung des Lösungsmittels an der Reaction verdanken kann[5]).

---

[1]) Dasselbe erwies sich als reines Pyridinhydrochlorid: es zerfliesst an der Luft und löst sich völlig klar in Wasser; auf Zusatz von Mercurichlorid zu dieser Lösung fällt sofort das krystallinische Quecksilberchloriddoppelsalz heraus, welches den Schmp. 177° zeigt (vgl. Ann. d. Chem. 247, 4).

[2]) Reines Isobuttersäureanhydrid siedet bei 181.5°.

[3]) Vergl. Bölsing und Tafel, diese Berichte 25, 1552 [1892].

[4]) Vergl. Chiozza, Ann. d. Chem. 84, 107.

[5]) Ueber diese eigenthümliche Entstehungsweise von Aethylestern vergl. die Notiz von E. Wedekind und J. Haeussermann in diesem Heft der Berichte S. 2081.

α-Brompropionsäureanhydrid[1]), $(CH_3.CHBr.CO)_2O$, wurde gewonnen, als 215 g α-Brompropionsäurebromid in ätherischer Verdünnung mit 90 g in Aether gelöstem Pyridin unter guter Kühlung versetzt wurden. Das Gemisch wurde auf Eis gegossen, wobei sich wieder eine ziemlich heftige Reaction bemerkbar machte. Nach dem Waschen mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und dem Abtreiben des Aethers wurde ein Oel erhalten, das unter 10 mm Druck bei 123—124° siedet. (Bischoff und Walden[2]) fanden den Siedepunkt des α-Brompropionsäureanhydrids zu 120° bei 5 mm Druck.) Ausbeute 92 g. Das Anhydrid reagirt beim Erwärmen noch einmal unter Bildung einer in Wasser leicht löslichen Schmiere.

Als das gebromte Anhydrid mit der berechneten Menge Anilin und etwas Wasser erwärmt und darauf mit Wasser ausgewaschen wurde, war ein fester Körper entstanden, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 162—162.5° zeigte (α-Anilinopropionsäure[3]), $CH_3.CH(NH.C_6H_5).COOH$, schmilzt bei 162°).

$C_9H_{11}O_2N$. Ber. C 65.45, H 6.66.
Gef. » 65.34, » 6.58.

Bei dieser Reaction hatte also gleichzeitig Hydrolyse und Ersatz des Bromatoms gegen den Rest $.HN.C_6H_5$ stattgefunden.

Auch das feste α-Bromisobuttersäureanhydrid[1]), $[(CH_3)_2.CBr.CO]_2O$, konnte auf dem geschilderten Wege — allerdings nicht in reinem Zustande — gewonnen werden: beim Aufgiesssen der unverdünnten Reactionsmischung auf Eis fiel ein hellgelber, fester Körper aus, der gründlich mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen vier Mal aus Ligroïn umkrystallisirt wurde.

Es wurden fast farblose Krystalle erhalten, die indessen keinen scharfen Schmelzpunkt[4]) zeigten und wohl durch Bromisobuttersäure verunreinigt waren; denn als 14.2 g des gebromten Anhydrides mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis (1:5) gekocht wurden, bis der entstandene Niederschlag sich nicht mehr vermehrte, hatten sich 9.5 g Bromkalium gebildet, während theoretisch 10.6 g zu erwarten waren.

Zimmtsäureanhydrid, $(C_6H_5.CH:CH.CO)_2O$,

wurde erhalten, als 16.6 g Zimmtsäurechlorid mit 8 g Pyridin ohne Verdünnungsmittel digerirt wurden; es bildete sich eine compacte Masse,

[1]) Nach Versuchen von L. Kerkovius. [2]) Diese Berichte 27, 2949 [1894].
[3]) Vergl. Tiemann, diese Berichte 15, 2036 [1882] und Nastvogel, diese Berichte 22, 1793 [1889]; 23, 2010 [1890].
[4]) Reines Bromisobuttersäureanhydrid schmilzt bei 63—65°; vergl. diese Berichte 27, 2951 [1894].

die mit warmem Wasser und schliesslich einige Male mit verdünnter Sodalösung gewaschen wurde. Der Rückstand wurde durch dreimalige Krystallisation aus siedendem Alkohol in glänzenden, farblosen Nadeln erhalten, welche in verdünnter Natronlauge unlöslich sind und bei 136° schmelzen. (Liebermann[1]) giebt den Schmelzpunkt des Zimmtsäureanhydrids zu 133° an, während Edeleanu und Zaharia[2]) denselben zu 135° fanden.) Die Ueberführung in das Phenylhydrazid der Zimmtsäure gelingt leicht durch Lösen des Anhydrids in warmem Phenylhydrazin: das beim Erkalten erstarrende Gemisch wird mit Essigsäure ausgewaschen und durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Das Zimmtsäurephenylhydrazid bildet weingelbe, prismatische Nadeln vom Schmp. 187°[3]).

$C_{15}H_{14}ON_2$. Ber. N 11.79. Gef. N 12.14, 11.78.

Phenylessigsäureanhydrid, $(C_6H_5.CH_2.CO)_2O$,

konnte, wie schon oben erwähnt wurde, nur gelegentlich unter den Einwirkungsproducten von tertiären Basen auf Phenylessigsäurechlorid[4]) beobachtet werden; es zeigte dieselben Eigenschaften, wie der auf dem üblichen Wege gewonnene Körper (Schmp. 72°).

In einem Falle bestand das Rohproduct der Umsetzung aus etwa 60 pCt. Phenylacetanhydrid, während der Rest sich aus Diphenylaceton, ferner aus einem bei anderer Gelegenheit zu beschreibenden Condensationsproduct, sowie aus geringen Mengen von Phenylessigsäureäthylester zusammensetzte[5]). Von Interesse ist, dass die Ausbeuten an Anhydrid sich wesentlich erhöhen lassen, wenn als Verdünnungsmittel feuchter Aether gewählt wird.

Trotzdem also die Wechselwirkung zwischen dem Chlorid der Phenylessigsäure und tertiären Aminen ein ziemlich complicirtes Gemisch von Körpern liefert, so lässt sich das eigenthümliche Verhalten der Basen gerade an dieser Reaction gut verfolgen, wie aus folgenden Beispielen hervorgeht:

35 g Phenylacetylchlorid und 22.8 g Triäthylamin lieferten in ätherischer Lösung und auf Zusatz von Wasser nach beendeter Reaction 31.2 g Triäthylaminchlorhydrat (Theorie 31.3 g), sowie 20 g eines öligen Rohproductes.

---

[1]) Diese Berichte 21, 3373 [1888]; 27, 284 [1894].

[2]) Beilstein, 3. Aufl., II, 1407.

[3]) Knorr giebt für dieses Hydrazid den Schmp. 183° an; vergl. diese Berichte 20, 1108 [1887].

[4]) Der Liberalität der Vanillin-Fabrik Haarmann und Reimer in Holzminden verdanke ich grössere Quantitäten Phenylessigsäure und Tripropylamin.

[5]) Auch hier nimmt der Aether, wie beim Valerylchlorid (s. o.) in untergeordnetem Maasse an der Reaction Theil.

29.5 g Chlorid und 26 g Tripropylamin gaben in ätherischer Lösung 32 g Tripropylaminchlorhydrat (bei 100° getrocknet, Zersetzungspunkt 135—137°), während 33 g Salz zu erwarten waren; ebenso lieferten 100 g Chlorid und 90 g derselben Base 110 g Hydrochlorid (Theorie 112 g), sowie 87 g Rohproduct. Die Wirkungsweise des Pyridins war dieselbe, wie die der genannten Basen, nur liess sich das Hydrochlorid seiner hygroskopischen Eigenschaften wegen nicht zur Wägung bringen.

Die Aufarbeitung des Rohproductes geschah meistens in der Weise, dass die flüchtigen Antheile mit überhitzten Wasserdämpfen entfernt wurden, wobei ein Theil des etwa vorhandenen Anhydrides unter Bildung der flüchtigen Phenylessigsäure zerlegt wurde, oder aber in der Art, dass das Rohöl der fractionirten Destillation bei vermindertem Druck unterworfen wurde. Bei 14 mm Druck fand sich z. B. in den Fractionen von 160—210° neben wenig Phenylacetanhydrid ein Oel, das in der Vorlage zum Theil erstarrte und bei abermaliger Rectification an der Luft bei 310—320° siedete und im rohen Zustande zwischen 30 und 40° schmolz. (Diphenylaceton[1]) schmilzt bei 40° und siedet bei 330°).

Zur Identification wurde das Keton durch Erwärmen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Baryumcarbonat auf 90° in das Oxim übergeführt, welches bei 121—122° schmilzt. (Rattner[2]) giebt den Schmelzpunkt des Diphenylacetoxims zu 119.5° an.)

$C_{15}H_{15}ON$. Ber. C 80.00, H 6.71, N 6.2.
Gef. » 79.97, » 7.01, » 6 1.

Sehr charakteristisch und leicht darzustellen ist das Semicarbazon, welches während weniger Stunden in verdünnt alkoholischer Lösung aus den Componenten bei Gegenwart von Kaliumacetat entsteht. Es bildet aus absolutem Alkohol grosse, farblose Spiesse oder aus verdünntem Alkohol silberglänzende Blättchen, die zur Analyse im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet werden.

$C_{16}H_{17}ON_3$. Ber. C 71.91, H 6.37, N 15.72.
Gef. » 71.71, » 6.37, » 15.56.

Das Diphenylacetonsemicarbazon zeigt erst nach scharfem Trocknen den constanten Schmp. 145—146°[3]). Sowohl Oxim, als Semicarbazon werden durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure rückwärts gespalten; das aus Phenylacetylchlorid gewonnene Keton zeigte dieselben Eigenschaften, wie ein Präparat, das durch Destillation von phenylessigsaurem Calcium dargestellt war.

---

[1]) Vergl. Young, Journ. Chem. Soc. 59, 623.

[2]) Diese Berichte 21, 1316 [1888].

[3]) Diese Angabe gilt nur für das aus absolutem Alkohol krystallisirte Material; das aus verdünntem Alkohol gereinigte Semicarbazon zeigte durchweg den Schmp. 125—126°.

Wendet man statt einer tertiären Base wasserfreies Eisenchlorid als salzsäureentziehendes Mittel an, so bildet das Phenylessigsäureanhydrid durchweg das Hauptproduct der Reaction.

Endlich sei erwähnt, dass auch das *p*-Nitrobenzoylchlorid mit Pyridin reagirt; nach Zugabe von Wasser wurde ein Körper erhalten, der nach dreimaliger Krystallisation aus Aceton den Schmp. 238° zeigte und von Soda[1]) sofort gelöst wurde; es lag *p*-Nitrobenzrësäure vor.

$C_7H_5NO_4$. Ber. C 50.3, H 3.0, N 8.4.
Gef. » 50.6, » 3.3, » 8.5.

---

319. Edgar Wedekind: Ueber das Verhalten von tertiären Basen gegen Brommalonsäuremethylester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingeg. am 18. Juni 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Vor einiger Zeit habe ich an anderem Orte[2]) neue Beobachtungen über die Additionsfähigkeit des Halogenessigester[3]) an tertiäre Amine mitgetheilt; das Verhalten der ersteren ist dasjenige der Halogenalkyle, und nur graduell verschieden. Die so gewonnenen quaternären Salze eignen sich vermöge ihrer zum Theil hervorragenden

---

[1]) Die Säureanhydride zeigen bekanntlich eine mit wachsendem Kohlenstoffgehalt zunehmende Beständigkeit gegen Soda: schon das Isovaleranhydrid kann unverändert aus sodalischer Suspension mit Dampf abgeblasen werden; das Zimmtsäureanhydrid und ebenso das Benzoësäureanhydrid können sogar eine Zeit lang mit verdünnten Alkalien gekocht werden, ohne das völlige Lösung eintritt.

[2]) E. Wedekind, Zur Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffes, Leipzig 1899.

[3]) Dass die niederen Halogenfettsäuren mit starken, tertiären Basen reagieren, ist schon lange bekannt; es entstehen hierbei jedoch meistens die entsprechenden Anhydroproducte, die sogenannten Betaïne, wie das Pyridinbetaïn, $C_5H_5:N<\overset{CH_2}{O}>CO$; ein Halogensalz ist das Product aus Monochloressigsäure und Trimethylamin (vgl. diese Berichte 2, 163 [1869]; 3, 155 [1870]). Neuerdings haben L. J. Simon und L. Dubreuil (Compt. rend. 132, 418 ff. Chem. Centralblatt 1901, I., 744) die Einwirkung von Monohalogenfettsäuren auf Pyridin und Chinolin eingehend studirt; sie erhalten je nach den Mengenverhältnissen basische oder neutrale Hydrohalogenide von Betaïnen; vgl. auch Krüger, Journ. f. prakt. Chem. 43, 271, 364; 44. 130.

Krystallisationsfähigkeit zur Charakterisirung der betreffenden Basen. Dargestellt wurden u. A. die Chloride, Bromide und Jodide des Benzylpiperidiniumessigsäureäthylesters, sowie das Bromid des entsprechenden Methylesters; ebenso lieferte das Triäthylamin mit Jodessigsäuremethylester ein prächtig krystallisirendes, farbloses Salz vom Schmp. 138—139°; mit Chinolin entstand auf demselben Wege ein rothbraunes Jodid, das sich bei 151—152° zersetzt. Auch das *N*-Methyltetrahydrochinolin reagirte noch — wenn auch wesentlich langsamer — mit den Jodessigestern: die entstandenen quaternären Salze konnten von Nebenproducten, deren Natur noch nicht genügend aufgeklärt ist, durch fractionirte Krystallisation getrennt und dadurch identificirt werden, dass sie auch aus Tetrahydrochinolin-*N*-essigestern durch Addition von Jodmethyl sich darstellen liessen.

In allen genannten Fällen konnte das normale Additionsproduct von der allgemeinen Formel [1]),

$$(R):N<\begin{matrix}CH_2.COOR,\\ Hlg\end{matrix}$$

gewonnen werden; eine Grenze der Reaction in Bezug die verwendbaren Basen ergab sich erst in der Reihe der tertiären Aniline, von welchen nur das Anfangsglied (Dimethylanilin) noch merkliche Neigung zeigt, sich mit Jodessigester zu verbinden.

Als nun Variationen in Bezug auf die Halogenfettsäureester vorgenommen wurden, zeigte sich, dass auch die Halogenderivate zweibasischer Ester mit starken tertiären Aminen reagiren: Brommalonsäuremethylester wurde z. B. in äquimolekularen Mengen mit Benzylpiperidin vermischt und einige Zeit bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen; es bildeten sich farblose Krystalle, die von dem anhaftenden Oel durch Abpressen befreit wurden. Dieselben schmelzen nach einmaliger Krystallisation aus Methylalkohol bei 120—120.5° und erwiesen sich als stickstoff- und bromfrei; es war also in diesem Falle nicht das erwartete Additionsproduct,

$$\begin{matrix}C_5H_{10}.N<\begin{matrix}CH(COOCH_3)_2\\ Br\end{matrix}\\ C_6H_5.CH_2\end{matrix},$$

gebildet worden, sondern es hatte offenbar nur eine Bromwasserstoffabspaltung aus je zwei Molekülen des Brommalonsäureesters unter dem Einfluss der Base stattgefunden und zwar im Sinne folgenden Schemas:

$$2\left(\begin{matrix}H\\ Br\end{matrix}>C<\begin{matrix}COOCH_3\\ COOCH_3\end{matrix}\right) \xrightarrow{-2\,BrH} \begin{matrix}CH_3OOC\\ CH_3OOC\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}COOCH_3\\ COOCH_3\end{matrix}$$

(Aethylentetracarbonsäuremethylester).

---

[1]) $R = (C_2H_5)_3$, C_5H_5, $C_6H_4:C_3H_3$, $C_6H_4:C_3H_6(CH_3)$ u. s. w.

Mit dieser Annahme steht der analytische Befund im Einklang.

0.1292 g Sbst.: 0.2164 g CO_2 und 0.0546 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_8$. Ber. C 46.15, H 4.62.

Gef. » 46.86, » 4.49.

Der Tetramethylester der Aethylentetracarbonsäure (Dicarbintetracarbonsäure) ist schon von C. A. Bischoff[1]) dargestellt worden; nach nochmaliger Krystallisation zeigte auch das von mir gewonnene Product den von Bischoff angegebenen Schmp. 121°.

Hr. Dr. A. Fock hatte die Freundlichkeit, die Krystalle des auf dem geschilderten Wege erhaltenen Methylesters zu messen; die Beschreibung lautet:

Dicarbintetracarbonsäuremethylester.

Krystallsystem: monoklin.

a:b:c = 2.2170:1:?

$\beta = 83^1/_2{}^0$.

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\ \infty P\infty$, $m = \{110\}\ \infty P$ und $c = \{001\}\ 0P$.

Die farblosen Krystalle sind dünn tafelförmig nach dem Pinakoïd $a\{100\}$ und bis zu 10 mm lang, $2^1/_2$ mm breit und $^1/_4$ mm dick. Die Randflächen finden sich nur an einigen Individuen in messbarem Zustande ausgebildet.

	Beobachtet	Berechnet
a:m = (100):(110) =	65° 35′	—
a:c = (100):(001) =	83° 30′	—
m:c = (110):(001) =	—	87° 19′.

Spaltbarkeit deutlich nach $c\{001\}$.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch $a\{100\}$ tritt eine Axe aus und zwar scheinbar um ca. 15° geneigt gegen die zugehörige Normale.

Damit auch eventuelle krystallographische Beziehungen des Methylesters der Dicarbintetracarbonsäure zu dem schon länger bekannten Aethylester Berücksichtigung fänden, wurden auf meine Bitte auch Krystalle der letzteren von Hrn. Dr. Fock gemessen, und zwar mit folgendem Resultat:

Dicarbintetracarbonsäureäthylester.

Krystallsystem: triklin.

a:b:c = 0.5237:1:1.0854.

A = 96° 53′	α = 93° 18$^1/_2$′
B = 117° 58′	β = 117° 21$^1/_2$′
C = 98° 30′	γ = 95° 59$^1/_2$′.

[1]) Diese Berichte 29, 1283, 1286 und 1746 [1896].

Beobachtete Formen: $b = \{010\} \infty \breve{P} \infty$, $c = \{001\} 0P$; $m = \{1\bar{1}0\} \infty P'$, $n = \{\bar{1}\bar{1}0\} \infty P$, $q = \{011\}$, $P' \infty$ und $0 = \{112\}$, $^1/_2 P$.

Die farblosen Krystalle sind theils prismatisch nach der Verticalaxe, theils mehr tafelförmig nach dem Pinakoïd b $\{010\}$. Die Form 0 $\{112\}$ wurde nur an einzelnen Individuen in geringer Ausdehnung und nicht messbarem Zustande aufgefunden.

	Beobachtet	Berechnet
b:m = (010):(110) =	58° 11′	—
b:c = (010):(001) =	83° 7′	—
m:c = (110):(001) =	63° 12′	—
b:n = (0$\bar{1}$0):($\bar{1}\bar{1}$0) =	72° 10′	—
b:q = (010):(011) =	42° 21′	—
n:c = ($\bar{1}\bar{1}$0):(001) =	66° 32′	66° 34′
n:q = ($\bar{1}\bar{1}$0):(011) =	86° 5′	86° 5′
m:q = (110):(011) =	49° 29′	49° 15′.

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Durch c $\{001\}$ tritt eine optische Axe scheinbar ca. 25° geneigt gegen die zugehörige Normale aus, desgleichen die zweite Axe durch b $\{010\}$ und zwar unter der scheinbaren Neigung von etwa 55°.

Demnach sind der Aethyl- und Methyl-Ester der Aethylendicarbonsäure nicht isomorph; der erstere krystallisirt im triklinen, der letztere im monoklinen System; bei der geringen Molekulargrösse der Säure ist dieses Ergebniss nicht überraschend.

Die Bildung des Dicarbintetracarbonsäuremethylesters aus Brommalonsäuremethylester unter dem Einfluss einer tertiären Base ist deswegen von Interesse, weil die Abspaltung von Bromwasserstoff in der üblichen Weise — mit Hülfe von Natriumalkobolat — den gewünschten Körper nur in ganz geringer Menge liefert; als Hauptproduct dieser Reaction tritt ein sechsbasischer Ester auf[1]).

Die Thatsache andererseits, dass der Brommalonsäureester sich mit Benzylpiperidin nicht zu einem quaternären Ammoniumsalz vereinigt, sondern lieber die beschriebene Condensation erleidet, erklärt sich aus der grossen Beweglichkeit des Methinwasserstoffes, welche der Methylengruppe der Halogenessigester (s. o.) fehlt. In bestem Einklang hiermit steht auch die kürzlich von Simon und Dubreuil[2]) gemachte Beobachtung, dass die Einwirkung von Monobrombernstein-

[1]) Diese Berichte 29, 1282 [1896]: die Darstellung des Methylesters erfolgt am besten aus Acetylentetracarbonsäuremethylester und Brom bei 190°.

[2]) Compt. rend. 132, 418 ff.; Chem. Centralblatt 1901, I 744.

säure auf Chinolin nicht zu einem Chinolinbetaïn, sondern zu Fumarsäure[1]) führt; auch hier wird unter Bromwasserstoffabspaltung eine ungesättigte Säure gebildet.

Schliesslich sei erwähnt, dass der Brommalonsäuremethylester auch mit Tripropylamin reagirt.

Hrn. Dr. A. Fock möchte ich auch an dieser Stelle für seine Bemühungen meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

320. E. Wedekind und J. Haeussermann: Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Aethyläther.

[Notiz aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 26. Juni 1901.)

Eine vor Kurzem veröffentlichte Arbeit von Marcel Descudé[2]) über die »Einwirkung von Säurechloriden auf Alkyläther in Gegenwart von Chlorzink« veranlasst uns ähnliche Beobachtungen kurz mitzutheilen, die wir im Rahmen eines anderen Arbeitsgebietes schon vor einiger Zeit gemacht haben.

In einer Reihe von Versuchen, welche die directe Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Säurechloriden bezweckte, zeigte sich, dass bei Anwendung von Aether als Verdünnungsmittel letzterer mehr oder weniger an der Reaction Theil nimmt, wenn die Umsetzung bei Gegenwart von wasserfreiem Eisenchlorid vorgenommen wird; es bildet sich der Aethylester der betreffenden Säure, ein Vorgang, der durch folgende allgemeine Gleichung erläutert wird:

$$R.CO.Cl + C_2H_5.O.C_2H_5 = R.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5Cl.$$

Auf diese Weise entstanden aus Aether und Phenylacetylchlorid Phenylessigsäureäthylester, sowie aus Isovalerylchlorid und Aether Isovaleriansäureeter; während in den citirten beiden Fällen die Ausbeute an Ester eine z. Th. geringe oder doch wechselnde war, ergab die Umsetzung von Benzoylchlorid mit Aethyläther wesentlich bessere Resultate, wie aus folgenden Daten hervorgeht:

60 g Benzoylchlorid wurden mit 120 g Aether gemischt; in diese Lösung wurden unter Kühlung 60 g wasserfreies, sublimirtes Eisen-

[1]) Dass Brombernsteinsäureäthylester durch Behandlung mit wässerigem und alkoholischem Ammoniak Furmarsäureamid liefert, ist schon seit längerer Zeit bekannt. (Körner und Menozzi, Gazz. chim. ital. 17, 171; vgl. O. Lutz, »Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf Halogenbernsteinsäuren«, Inaugural-Dissertation, Rostock 1899.)

[2]) Compt. rend. de l'Acad. des sciences 132, 1129—1131; Chem. Centralblatt 1901. I, 1265.

chlorid portionsweise eingetragen. Als die zuerst sehr lebhafte Reaction nachgelassen hatte wurde dieselbe durch Einstellen in warmes Wasser zu Ende geführt.

Nach dem Verjagen des überschüssigen Aethers wurde der Rückstand im Dampfstrom destillirt: es ging der durch seinen Geruch unverkennbare Aethylester der Benzoësäure über; zum Schluss trat durch Zersetzung des Chlorids entstandene Benzoësäure auf. Das Dampfdestillat wurde ausgeäthert, der Extract mit Soda gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und rectificirt; es destillirten 30 g Benzoësäureäthylester vom Sdp. 213°, also fast 50 pCt. der berechneten Menge.

Auch in Gegenwart von tertiären Basen liefern Säurechloride in ätherischer Lösung Aethylester, allerdings in relativ sehr geringer Menge (vergl. die Abhandlung von E. Wedekind: »Ueber die Gewinnung von Säureanhydriden mit Hülfe von tertiären Aminen« S. 2073).

Aus dem Dargelegten ergiebt sich, dass Aether in Anwesenheit von Eisen- und Aluminium-Chlorid, sowie von Chlorzink und von tertiären Basen nicht als indifferentes Lösungsmittel gelten kann, eine Thatsache, die seit dem Bekanntwerden der Versuche von P. Jannasch[1]) über die Aethylirung von Benzolen und Phenolen mit Hülfe von Aether und Aluminiumchlorid nichts Ueberraschendes mehr hat; die genannten Agentien bewirken nicht nur eine Salzsäure-, sondern auch eine Chloräthyl-Abspaltung.

321. Wahan Manoukian: Ueber die Einwirkung des *p*-Xylylenbromids auf einige primäre, secundäre, tertiäre Amine und Alkaloide.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 26. Juni 1901.)

Scholtz[2]) hat bei der Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf einige primäre, secundäre, tertiäre Amine und Alkaloïde gewisse Gesetzmässigkeiten beobachtet. Es war von Interesse zu sehen, wie sich *p*-Xylylenbromid verhalten würde. Dass die Amine sich in gleicher Weise gegen das *p*-Xylylenbromid, wie gegen die *o*-Verbindung verhalten würden, war von vornherein kaum anzunehmen.

[1]) Diese Berichte 31, 1716 [1898] und 32, 239 [1899].

[2]) Diese Berichte 24, 2402 [1891]; diese Berichte 31, 414, 627, 1154, 1707, [1898]; Arch. d. Pharm. 237, Heft 3, 201.

Scholtz erhielt mit primären aliphatischen und aromatischen Aminen, wofern die Letzteren keinen *o*-ständigen Substituenten besitzen, ringförmige Verbindungen vom Typus des Dihydroisoindols oder Xylylenimins. So gab Anilin mit *o*-Xylylenbromid *N*-Phenyldihydroisoindol:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C_6H_5.$$

Derartige Körper durch Einwirkung von *p*-Xylylenbromid auf primäre Amine erhalten zu können, war wenig wahrscheinlich, da in der *p*-Reihe eine Ringbildung noch nicht beobachtet worden ist.

Leider verliefen Versuche, *p*-Xylylenbromid auf Anilin wirken zu lassen, insoweit ergebnisslos, als syrupartige Verbindungen, deren Reinigung sich nicht bewerkstelligen liess, erhalten wurden.

Primäre aromatische Amine, die einen *o*-ständigen Substituenten enthalten, geben auch mit *p*-Xylylenbromid Derivate des Xylylendiamins. So zum Beispiel gab *α*-Naphtylamin die Verbindung:

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

Secundäre aliphatische Amine verhielten sich gegen *p*-Xylylenbromid anders als gegen *o*-Xylylenbromid, indem sie nicht, wie Scholtz bei diesen Basen beobachtete, Ammoniumbromide lieferten, sondern sogleich in *p*-Xylylendiamine übergingen. So wirkt Diisobutylamin nach der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + 4\,(C_4H_9)_2NH = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.N(C_4H_9)_2\\CH_2.N(C_4H_9)_2\end{matrix} + 2\,BrH.(C_4H_9)NH.$$

Tertiäre Amine verhalten sich gegen *p*-Xylylenbromid in gleicher Weise wie gegen *o*-Xylylenbromid; sie liefern die Ammoniumbromide unter directer Vereinigung von zwei Molekülen des Amins mit einem Molekül des *p*-Xylylenbromids.

Die Versuche mit Alkaloïden und *p*-Xylylenbromid verliefen in folgender Weise: Strychnin gab dabei ein *p*-Xylylendiammoniumbromid, während Morphin und Chinin ein schwer trennbares Gemenge von Monoammonium- und Diammonium-Verbindung lieferten.

Experimenteller Theil.

Primäre Amine.

I. *p*-Xylylenbromid und *α*-Naphtylamin.

5 g *p*-Xylylenbromid, 12 g *α*-Naphtylamin wurden in Chloroformlösung mit einander gemischt und 12 Stdn. in der Kälte stehen gelassen. Im Gegensatz zu *o*-Xylylenbromid verläuft die Reaction hier-

bei ohne Wärmeentwickelung. Nach einiger Zeit hat sich eine beträchtliche Menge von bromwasserstoffsaurem Naphtylamin abgeschieden. Man saugt nun von dem Niederschlage ab und erhält beim Verdunsten des Filtrats eine bläuliche Krystallmasse, welche von beigemischtem, unverändertem Naphtylamin und bromwasserstoffsaurem Naphtylamin leicht durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure befreit werden kann. Die Reaction verläuft folgender Weise:

$$C_6H_4(CH_2Br)_2 + 4\,C_{10}H_7.NH_2 = C_6H_4(CH_2.NH.C_{10}H_7)_2 + 2\,C_{10}H_7.NH_2, BrH.$$

Dieses *p*-Xylylendi-α-Naphtylamin ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, löslich in Benzol, aus welchem es durch Alkohol als ein weisses Krystallpulver in reinem Zustande erhalten wird. Es schmilzt bei 165°.

0.1600 g Sbst.: 0.5070 g CO_2, 0.0920 g H_2O. — 0.2634 g Sbst.: 16 ccm N (16°, 770.8 mm).

Ber. C 86.59, H 6.18, N 7.2.
Gef. » 86.41, » 6.38, » 7.1.

Secundäre Amine.

II. *p*-Xylylenbromid und Diisobutylamin.

5 g Xylylenbromid und 10 g Diisobutylamin wurden in Chloroformlösung mit einander gemischt und 12 Stdn. stehen gelassen. Wie beim α-Naphtylamin verläuft auch hier die Reaction ohne Wärmeentwickelung. Ebenso verhielt es sich auch in allen anderen Fällen bei der Einwirkung von *p*-Xylylenbromid auf Amine. Nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit, und beim Verdunsten derselben hinterbleibt eine Krystallmasse, welche aus dem bromwasserstoffsauren Salz des Diisobutylamins und dem des neuen Körpers bestand. Um dieselben von einander zu trennen, schüttelte ich die ganze Masse mit verdünnter Salzsäure aus.

Der neu gebildete Körper geht dabei in Lösung. Seine Salzsäurelösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und das freigewordene Diisobutylamin mit Wasserdampf überdestillirt. In dem Destillationskolben hinterbleibt eine ölige Masse, welche beim Erkalten fest wird und aus Alkohol in grossen, schönen, durchsichtigen Prismen krystallisirt.

Das *p*-Xylylendidiisobutylamin schmilzt bei 65°, löst sich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

0.1647 g Sbst.: 0.4842 g CO_2, 0.1802 g H_2O. — 0.2589 g Sbst.: 17.4 ccm N (10°, 738 mm).

Ber. C 80.00, H 12.22, N 7.77.
Gef. » 80.17, » 12.15, » 7.82.

Salze des *p*-Xylylendidiisobutylamins.

Platindoppelsalz, $C_6H_4[CH_2N(C_4H_9)_2]_2$, 2 HCl, $PtCl_4$.

Dieses Doppelsalz wurde erhalten, indem man die Salzsäurelösung der Base tropfenweise mit 10-proc. Platinchloridlösung versetzte. Erst beim Eindampfen des Gemisches bis zur Hälfte des Volumens schieden sich grosse, rothe Prismen des Salzes aus. Dasselbe löst sich sehr leicht in Wasser, aus welchem es durch bereits einmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein gewonnen werden kann. Es löst sich sehr wenig in Alkohol und schmilzt bei 220°.

0.3300 g Sbst.: 0.0832 g Pt.

Ber. Pt 25.3. Gef. Pt 25.21.

Golddoppelsalz, $C_6H_4[CH_2N(C_4H_9)_2]_2$, 2 HCl, 2 $AuCl_3$.

Wird die Salzsäurelösung der Base mit 10-proc. Goldchloridlösung versetzt, so scheidet sich sogleich ein flockiger, gelber Niederschlag aus. Derselbe ist leicht in Wasser und Alkohol löslich. Ein einmaliges Umkrystallisiren genügt, um aus diesen Lösungen das Salz in reinem Zustande und in feinen, gelben Nadeln zu erhalten. Es schmilzt bei 205°.

0.256 g Sbst.: 0.0966 g Au.

Ber. Au 37.87. Gef. Au 37.7.

Pikrat, $C_6H_4[CH_2N(C_4H_9)_2]_2.2C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Wird die alkoholische Lösung der Base mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Pikrinsäure versetzt, so bilden sich zunächst keine Krystalle. Erst beim Reiben der Lösung mit einem Glasstab an den Rändern des Gefässes scheiden sich feine gelbe Nadeln des Pikrats ab. Dieselben werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol, worin sie sich leicht auflösen, umkrystallisirt. Sie schmelzen bei 171°.

0.1556 g Sbst: 0.2993 g CO_2, 0.0862 g H_2O.

Ber. C 52.6, H 6.08.

Gef. » 52.45, » 6.14.

III. *p*-Xylylenbromid und Diphenylamin.

5 g *p*-Xylylenbromid und 13 g Diphenylamin wurden in alkoholischer Lösung mit einander gemischt. In der Kälte erfolgte selbst bei mehrstündigem Stehen überhaupt keine Einwirkung. Erst bei mehrstündigem Kochen der Lösung trat Reaction ein. Die Lösung wurde grün, und beim Erkalten derselben erfolgte eine reichliche Ausscheidung von bromwasserstoffsaurem Diphenylamin. Das Filtrat wurde eingedampft und der krystallinische Rückstand zur Entfernung überschüssigen Diphenylamins mit verdünnter Salzsäure durchschüttelt. Die neue Verbindung ist *p*-Xylylen-di-diphenylamin,

$C_6H_4[CH_2.N(C_6H_5)_2]_2$. In Alkohol ist dasselbe sehr schwer löslich, in Aceton etwas leichter, in Eisessig sehr leicht löslich. Aus Letzterem umkrystallisirt, bildet es kleine hellgrüne Nadeln, die bei 186° schmelzen.

0.1226 g Sbst.: 0.3600 g CO_2, 0.0685 g H_2O.

Ber. C 87.20, H 6.4.
Gef. » 87.12, » 6.7.

IV. *p*-Xylylenbromid und Piperidin.

5 g *p*-Xylylenbromid und 7 g Piperidin werden in Chloroformlösung mit einander gemischt und 12 Stunden stehen gelassen. Während dieser Zeit färbt sich die Lösung nach und nach röthlich und scheidet sich eine reichliche Menge von bromwasserstoffsaurem Piperidin aus. Nach dem Abfiltriren desselben und Verdampfen des Chloroforms blieb eine Krystallmasse zurück, welche aus bromwasserstoffsaurem Piperidin und dem neuen Körper bestand. Diese Masse wurde mit Wasser aufgenommen, mit Aetzkali versetzt. Der neue Körper scheidet sich zuerst als Oel ab, das aber in kurzer Zeit fest wurde. Derselbe wurde dann über Glaswolle filtrirt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in reinem Zustande in Form durchsichtiger Blätter erhalten. Dieselben sind sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und verdünnter Salzsäure und schmelzen bei 86°.

0.195 g Sbst.: 0.5654 g CO_2, 0.1773 g H_2O. — 0.2350 g Sbst.: 20.5 ccm N (13°, 740 mm).

Ber. C 79.40, H 10.2, N 10.20.
Gef. » 79.07, » 10.2, » 10.05.

Nach dieser Zusammensetzung muss die Base als *p*-Xylylen-di-piperidyl betrachtet werden.

Salze des *p*-Xylylen-di-piperidyls.

Platindoppelsalz, $C_6H_4(CH_2.NC_5H_{10})_2$, 2 HCl, $PtCl_4$.

Wird die salzsaure Lösung des *p*-Xylylendipiperidyls mit einer 10-procentigen Lösung von Platinchlorid versetzt, so scheidet sich ein hellorangefarbiger und flockiger Niederschlag aus. Derselbe löst sich leicht in heissem Alkohol, aus welchem er in kleinen orangefarbigen Nadeln sich krystallisiren lässt. Das Salz ist wenig löslich in Wasser und verkohlt beim Erhitzen bei einer Temperatur gegen 250°.

0.2355 g Sbst.: 0.0667 g Pt.

Ber. Pt 28.48. Gef. Pt 28.23.

Golddoppelsalz, $C_6H_4(CH_2.NC_5H_{10})_2$, 2 HCl, 2 $AuCl_3$.

Wird die Salzsäurelösung der Base mit 10-procentiger Lösung von Goldchlorid versetzt, so scheidet sich sofort ein gelber Niederschlag aus, welcher in heissem Wasser und Alkohol löslich ist. Aus

diesen Lösungen krystallisirt das Salz in grossen gelben Nadeln, die bei 215° schmelzen.

0.345 g Sbst.: 0.1425 g Au.

Ber. Au 41.38. Gef. Au 41.3.

Pikrat, $C_6H_4[CH_2.NC_5H_{10}, C_6H_2(NO_2)_3OH]_2$.

Wird die alkoholische Lösung der Base mit einer concentrirten Lösung von Pikrinsäure versetzt, so scheiden sich sofort kleine gelbe Nadeln aus, welche abgesaugt werden. Nach dem Waschen mit Alkohol werden sie aus Alkohol umkrystallisirt und schmelzen bei 221°.

0.1788 g Sbst.: 0.324 g CO_2, 0.076 g H_2O.

Ber. C 49.3, H 4.65.

Gef. » 49.2, » 4.72.

Tertiäre Amine.

V. *p*-Xylylenbromid und Triäthylamin.

5 g *p*-Xylylenbromid und 4 g Triäthylamin wurden in Chloroformlösung mit einander gemischt und 12 Stunden lang stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit haben sich grosse weisse Nadeln abgeschieden, welche abgesaugt wurden. Zur Reinigung wurden dieselben in Alkohol gelöst und durch Aether ausgefällt. Ein einmaliges Fällen genügt, um die Substanz vollkommen rein zu erhalten. Der neu entstandene Körper ist *p*-Xylylen-di-triäthylammoniumbromid. Es ist in kaltem Wasser und Chloroform sehr leicht löslich, auch in heissem Alkohol löslich. Es schmilzt bei 230°.

0.1983 g Sbst.: 0.3743 g CO_2, 0.1487 g H_2O. — 1 g Sbst. (nach Kjeldal): 0.0705 g NH_3.

Ber. C 51.50, H 8.15, N 6 0.

Gef. » 51.47, » 8.33, » 5.8.

Derivate des *p*-Xylylenditriäthylammoniumbromids,

Perbromid, $C_6H_4[CH_2N(C_2H_5)_3(Br_3)]_2$.

Aus der wässrigen Lösung des *p* Xylylenditriäthylammoniumbromids fällt Bromwasser einen orangegelben Niederschlag, welcher in heissem Wasser und Alkohol wenig löslich ist und bei 164° schmilzt.

0.1881 g Sbst.: 0.2101 g CO_2, 0.0442 g H_2O.

Ber. C 30.76, H 4.81.

Gef. » 30.45, » 4.82.

Platindoppelsalz, $C_6H_4[CH_2NCl(C_2H_5)_3]_2, PtCl_4$.

Durch Schütteln mit feuchtem Chlorsilber wurde das *p*-Xylylenditriäthylammoniumbromid in das entsprechende Chlorid übergeführt. Dasselbe giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag, der in heissem

Wasser und Alkohol schwer löslich ist. Aus Wasser krystallisirt das Sals in orangefarbenen Prismen vom Schmp. 238°.

0.278 g Sbst.: 0.0763 g Pt.

Ber Pt 27.31. Gef. Pt 27.42.

Golddoppelsalz, $C_6H_4[CH_2N(C_2H_5)_3Cl]_2$, 2 $AuCl_3$.

In derselben Weise wie bei der Bereitung des Platindoppelsalzes beschrieben, wurde die Base in das entsprechende Chlorid übergeführt. Dies giebt mit Goldchlorid einen gelben Niederschlag, welcher in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich ist. Aus Wasser krystallisirt das Salz in gelben Nadeln vom Schmp. 242°.

0.3100 g Sbst.: 0.1244 g Au.

Ber. Au 40.03. Gef. Au 40.1.

VI. *p*-Xylylenbromid und Tripropylamin.

5 g *p*-Xylylenbromid und 5½ g Tripropylamin wurden in Chloroformlösung mit einander gemischt und 12 Stunden stehen gelassen. Auch nach Verlauf dieser Zeit liess sich keine Krystallausscheidung bemerken. Erst beim Eindampfen der Lösung schieden sich kleine, weisse Nadeln aus. Dieselben wurden abgesaugt, in Alkohol aufgelöst und durch Aether in kleine Nadeln ausgefällt. Dieselben sind in kaltem Wasser sehr leicht löslich, ebenso leicht in heissem Alkohol und schmelzen bei 223°.

Der neu entstandene Körper ist *p*-Xylylenditripropylammoniumbromid.

0.2374 g Sbst.: 0.4903 g CO_2, 0.1965 g H_2O.

Ber. C 56.7, H 9.09.

Gef. » 56.39, » 9.19.

Derivate des *p*-Xylylenditripropylammoniumbromids,
Perbromid, $C_6H_4[CH_2N(C_3H_7)_3Br_3]_2$.

Aus der wässrigen Lösung des *p*-Xylylenditripropylammoniumbromids fällt Bromwasser einen orangegelben, flockigen Niederschlag, welcher sich leicht in Alkohol löst, ohne sich zu zersetzen. Aus dieser Lösung scheiden sich orangefarbige, kleine Nadeln vom Schmp. 181—182° aus.

0.2288 g Sbst.: 0 2289 g CO_2, 0.1225 g H_2O.

Ber. C 35.85, H 5.7.

Gef. » 35.98, » 5.49.

Platindoppelsalz, $C_6H_4[CH_2N(C_3H_7)_3Cl]_2$, $PtCl_4$.

Durch Schütteln mit feuchtem Chlorsilber wurde das *p*-Xylylenditripropylammoniumbromid in das entsprechende Clorid übergeführt. Dasselbe giebt mit Platinchlorid einen orangefarbigen, flockigen

Niederschlag, der in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich ist. Aus Wasser scheiden sich orangefarbige Nadeln vom Schmp. 235° aus.

0.25 g Sbst.: 0.061 g Pt.

Ber. Pt 24.56. Gef. 24.48.

Golddoppelsalz, $C_6H_4[CH_2N(C_3H_7)_3Cl]_2$, $2\,AuCl_3$.

In derselben Weise, wie bei der Darstellung des Platindoppelsalzes, wurde die Base zunächst in das entsprechende Chlorid übergeführt. Dasselbe giebt mit Goldchlorid kleine, gelbe Nadeln, welche in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich sind und bei 214° schmelzen.

0.3435 g Sbst.: 0.1215 g Au.

Ber. Au 36.88. Gef. Au 36.79.

VII. *p*-Xylylenbromid und Pyridin.

5 g *p*-Xylylenbromid und 3 g Pyridin werden in Chloroformlösung mit einander gemischt und 12 Stunden stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit bemerkt man kleine, weisse Nadeln, welche abgesaugt und zur Reinigung in Alkohol aufgelöst und durch Aether gefällt werden. Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol und Chloroform dagegen schwer löslich und schmelzen bei 260°. Der so neu entstandene Körper ist *p*-Xylylendipyridiniumbromid.

0.1641 g Sbst.: 0.3075 g CO_2, 0.0656 g H_2O. — 0.1933 g Sbst. 10.8 ccm N (16°, 756 mm).

Ber. C 51.1, H 4.26, N 6.6.
Gef. » 51.1, » 4.43, » 6.48.

Derivate des *p*-Xylylendipyridiniumbromids, Perbromid, $C_6H_4[CH_2NC_5H_5(Br_3)]_2$.

Aus der wässrigen Lösung des Bromids fällt Bromwasser einen orangegelben Niederschlag, welcher sich ohne Zersetzung in Alkohol löst. Aus dieser Lösung scheiden sich feine, orangefarbige Nadeln vom Schmp. 149° ab.

0.2435 g Sbst: 0.2492 g CO_2, 0.1062 g H_2O.

Ber. C 29.11, H 2.41.
Gef. » 28.93, » 2.51.

Platindoppelsalz, $C_6H_4(CH_2NC_5H_5Cl)_2$, $PtCl_4$.

Durch Schütteln mit feuchtem Chlorsilber wurde das *p*-Xylylendipyridoniumbromid in das entsprechende Chlorid übergeführt. Dieses giebt mit Platinchlorid kleine, orangefarbige Nadeln, welche schwer löslich in Wasser und Alkohol sind und bei 253° schmelzen.

0.2542 g Sbst.: 0.0735 g Pt.

Ber. Pt 29.08. Gef. Pt 29.1.

Golddoppelsalz, $C_6H_4(CH_2NC_5H_5Cl)_2$, $2\,AuCl_3$.

In derselben Weise wie beim Platindoppelsalz beschrieben, wurde die Base in das entsprechende Chlorid übergeführt. Dieses giebt mit Goldchlorid einen gelben, flockigen Niederschlag, welcher in heissem Alkohol und Wasser leicht löslich ist. Aus diesen Lösungen krystallisirt das Salz in mikroskopisch kleinen Prismen aus. Dieselben schmelzen bei 246°.

0.33 g Sbst.: 0.1379 g Au.

Ber. Au 41.95. Gef. Au 41.81.

VIII. *p*-Xylylenbromid und Chinolin.

5 g *p*-Xylylenbromid und 5 g Chinolin wurden in Chloroformlösung mit einander gemischt und 12 Stunden stehen gelassen. Nach einiger Zeit schon scheidet sich ein hellvioletter Niederschlag ab. Nach dem Verdunsten der Chloroformlösung hinterblieb eine Krystallmasse, welche noch unverändertes Chinolin enthielt. Zur Entfernung des Letzteren wurde die ganze Masse mit kaltem Alkohol mehrere Male durchgeschüttelt und die neue Verbindung in heissem Wasser aufgelöst, worin dieselbe reichlich löslich ist. Aus dieser Lösung scheiden sich hellviolette, mikroskopische Nadeln vom Schmp. 306° aus.

Dieselben sind sehr wenig löslich in Alkohol und stellen das Xylylendichinoliniumbromid dar.

0.1584 g Sbst.: 0.3453 g CO_2, 0.064 g H_2O. — 0.2936 g Sbst.: 13 ccm N (13°, 734 mm).

Ber. C 59.77, H 4.21, N 5.36.
Gef » 59.50. » 4.48, » 5.15.

Derivate des *p*-Xylylendichinoliniumbromids.

Perbromid, $C_8H_4[CH_2NC_9H_7(Br_3)]_2$.

Aus der wässerigen Lösung des Bromids fällt Bromwasser einen hellorangefarbigen Niederschlag, welcher sich ohne Zersetzung in Alkohol löst. Aus dieser Lösung scheidet sich das Perbromid in mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 206° aus.

0.21 g Sbst.: 0.2841 g CO_2, 0.052 g H_2O.

Ber. C 37.05, H 2.61.
Gef. » 36.90, » 2.85.

Platindoppelsalz, $C_6H_4(CH_2NC_9H_7Cl)_2$, $PtCl_4$.

Durch Schütteln mit feuchten Chlorsilber wurde das *p*-Xylylendichinoliniumbromid in das entsprechende Chlorid übergeführt. Letzteres giebt mit Platinchlorid einen hellorangefarbigen Niederschlag, welcher in Wasser und Alkohol sehr wenig löslich ist und bei 257° schmilzt.

0.35 g Sbst.: 0.0878 g Pt.

Ber. Pt 25.3. Gef. Pt 25.1.

Golddoppelsalz, $C_6H_4(CH_2NC_9H_7Cl)_2, 2AuCl_3$.

In derselben Weise, wie beim Platindoppelsalz beschrieben, wurde die Base in das entsprechende Chlorid übergeführt. Dasselbe giebt mit Goldchlorid einen dunkelgelben Niederschlag, welcher in Wasser sehr wenig, in Alkohol leichter löslich ist. Er schmilzt bei 242°.

0.315 g Sbst.: 0.1184 g Au.

Ber. Au 37.8. Gef. Au 37.6.

IX. *p*-Xylylenbromid und Strychnin.

5 g *p*-Xylylenbromid und 14 g Strychnin wurden in Chloroformlösung mit einander gemischt und 2 Stunden lang im Wasserbade gekocht. Nach Verlauf dieser Zeit erstarrt die Reactionsmasse zu einem Krystallkuchen. Dasselbe wurde abgesaugt und die von Chloroform befreite Substanz mit heissem Wasser aufgelöst, worin dieselbe reichlich löslich ist. Beim Erkalten krystallisirt der Körper in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 291° aus. Aus einigen Analysen war zu entnehmen, dass die so erhaltene Verbindung noch ein Gemisch von Mono- und Di-Additionsproducten war. Durch mehrmaliges Auflösen in Alkohol, worin dieselbe schwer löslich ist, und Fällen mit Aether gewinnt man das reine *p*-Xylylendistrychniniumbromid.

0.234 g Sbst.: 0.449 g CO_2, 0.1221 g H_2O.

Ber. C 64.37, H 5.57.

Gef. » 64.00, » 5.75.

Derivate des *p*-Xylylendistrychniniumbromids.

Perbromid, $C_6H_4[CH_2C_{21}H_{22}N_2O_2(Br_3)]_2$.

Aus der wässrigen Lösung des Bromids fällt Bromwasser einen gelben Niederschlag, welcher sich in Alkohol sehr wenig löst.

Aus dieser Lösung erhält man das Perbromid in mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 195°.

0.2352 g Sbst.: 0.411 g CO_2, 0.0366 g H_2O.

Ber. C 47.92, H 4.15.

Gef. » 47.66, » 4.23.

Platindoppelsalz, $C_6H_4(CH_2C_{21}H_{22}N_2O_2Cl)_2, PtCl_4$.

Durch Schütteln mit feuchtem Chlorsilber wurde das *p*-Xylylendistrychniniumbromid in das entsprechende Chlorid übergeführt. Dasselbe giebt mit Platinchlorid einen hellorangefarbigen Niederschlag, welcher in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 247—249°.

0.4008 g Sbst.: 0.0658 g Pt.

Ber. Pt 16.58. Gef. Pt 16.41.

Golddoppelsalz, $C_6H_4(CH_2C_{21}H_{22}N_2O_2Cl)_2, 2AuCl_3$.

In derselben Weise, wie beim Platindoppelsalz angegeben, wurde die Base in das entsprechende Chlorid übergeführt.

Dasselbe giebt mit Goldchlorid einen dunkelgelben Niederschlag, welcher unlöslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 210°.

0.35 g Sbst.: 0.0945 g Au.

Ber. Au 27.14. Gef. Au 27.0.

322. H. Pauly und Hans v. Berg: Ueberführung von α-β-ungesättigten Ketonen in α-Diketone.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 25. Juni 1901.)

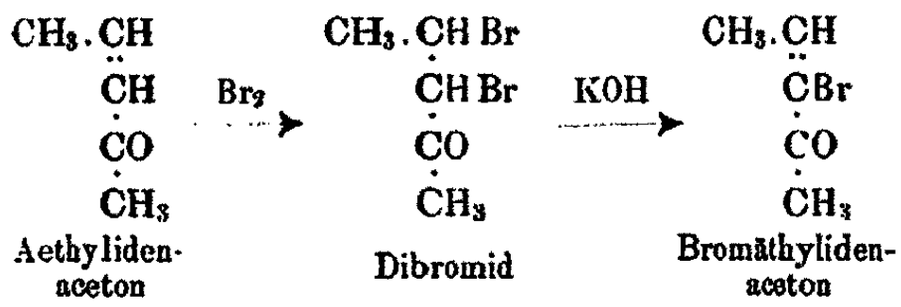
Vor etwa Jahresfrist theilte der Eine von uns gemeinschaftlich mit Hans Lieck[1]) mit, dass man aus Mesityloxyd unschwer das von R. Otte und H. v. Pechmann[2]) beschriebene Acetylisobutyryl gewinnen kann. Zu diesem Zwecke setzt man das aus dem Dibromid des Mesityloxyds durch alkoholisches Kali entstehende Monobrommesityloxyd mit Kaliumacetat zu dem Acetat eines Oxymesityloxyds um und verseift Letzteres mittels zehnprocentiger Schwefelsäure, wobei sich an Stelle des Oxymesityloxyds das tautomere α-Diketon bildet.

Analog lässt sich auch das niedrigere Homologe des Mesityloxyds, das von Claisen[3]) erhaltene Aethylidenaceton, $CH_3.CH:CH.CO.CH_3$,

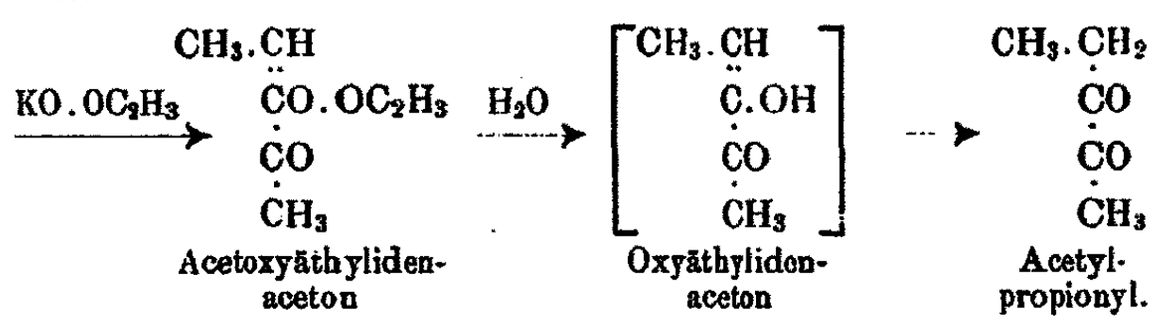
[1]) Diese Berichte 33, 500 [1900]. [2]) Diese Berichte 22, 1221 [1889].

[3]) Ann. d. Chem. 306, 324 [1899]. Bei der Darstellung des Aethylidenacetons nach Claisen's Vorschrift machten wir einige Beobachtungen, welche gestatten, dasselbe in etwas besserer Ausbeute zu gewinnen und die hier Platz finden mögen. Erstens haben wir gefunden, dass sich das Hydracetylaceton, das Condensationsproduct von Aldehyd und Aceton, aus dem durch Wasserabspaltung das Aethylidenaceton hervorgeht, mit Chlorcalcium verbindet; es ist daher zweckmässig, zum Trocknen der ätherischen Lösungen wasserfreies Natriumsulfat zu verwenden. Zweitens bewirkt man die Abspaltung von Wasser aus dem Hydracetylaceton besser mit entwässerter Oxalsäure an Stelle von Essigsäureanhydrid. Wir verfahren in der Weise, dass wir in das Ketol ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels eineinhalb Mol.-Gew. entwässerte Oxalsäure eintragen und ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzen. Die Oxalsäure löst sich auf, während die Flüssigkeit sich dunkel färbt, und krystallisirt häufig nach Beendigung der Einwirkung in wasserhaltiger Form wieder aus. Dann wird mit Wasser versetzt, durch Wasserdampf das ungesättigte Keton abgeblasen und mit Chlorcalcium getrocknet, und von unverändertem Ketol befreit. Die Ausbeute übersteigt gewöhnlich 60 pCt. der Theorie.

in Acetylpropionyl, $CH_3.CH_2.CO.CO.CH_3$[1]), überführen im Sinne des Schemas:



Aethyliden-aceton — Dibromid — Bromäthyliden-aceton



Acetoxyäthyliden-aceton — Oxyäthyliden-aceton — Acetyl-propionyl.

Von diesen Körpern ist das Dibromid des Aethylidenacetons noch unbeständiger als dasjenige des Mesityloxyds; es lässt sich daher ebenso wenig wie jenes rein darstellen. Es wurde daher mittels alkoholischen Kalis (1 Mol.-Gew.) sofort in das Monobromäthyliden-aceton umgewandelt. Letzteres ist eine Flüssigkeit, die unter 16 mm Druck bei 68° siedet. Mit Kaliumacetat setzt es sich zwar rascher um als Brommesityloxyd, doch ist das entstehende Acetoxyäthyliden-aceton von höher und niedriger siedenden Nebenproducten begleitet, die seine Reindarstellung erschweren. Es wurde daher vorläufig darauf verzichtet, ein Product von constantem Siedepunkt zu gewinnen, und die Gesammtmenge des vorher im Vacuum destillirten Productes mit verdünnter Schwefelsäure zum Diketon verseift. Letzteres liess sich mit Hülfe von Bisulfit, mit dem es, wie v. Pechmann gezeigt hat, eine wohlkrystallisirte Verbindung eingeht, leicht abscheiden.

Wir haben auch aromatische α-β-ungesättigte Ketone, insbesondere das Benzalaceton, in den Kreis der Untersuchung gezogen; doch zeigte sich, dass der Benzolkern eine solche Festigkeit des Bromatoms in den Monobromiden bewirkt, dass dieselben ohne durchgreifende Veränderung des Moleküls nicht gegen den Essigsäurerest ausgetauscht werden können.

[1]) v. Pechmann, diese Berichte 21, 1412 [1888].

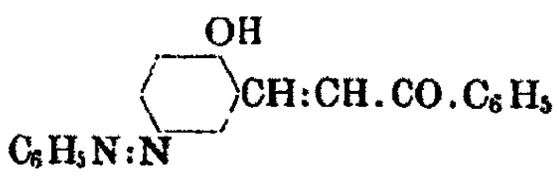
323. Walther Borsche und C. E. Bolser: Ueber einige Oxyazoaldehyde.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.)

[Eingegangen am 18. Juni 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.]

Die im Folgenden beschriebenen Verbindungen haben wir im Anschluss an eine frühere Veröffentlichung des einen von uns[1]) dargestellt, um den Einfluss der Gruppe —CH:CH— auf die Kuppelungsfähigkeit einiger Phenole mit ungesättigten Seitenketten und auf die Färbung der entstehenden Oxyazoverbindungen zu studiren. Obgleich diese Versuche noch nicht weit genug gediehen sind, als dass ihre Ergebnisse in Sätzen von allgemeiner Gültigkeit zusammengefasst werden könnten, sehen wir uns veranlasst, die Resultate unserer Arbeit schon jetzt zu publiciren, weil wir durch äussere Umstände verhindert sind, sie gemeinschaftlich weiter zu führen.

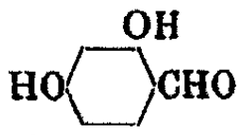
In der oben citirten Mittheilung wurde die Darstellung des Benzolazo-*o*-oxybenzalacetophenons



beschrieben. Es entsteht in geringen Mengen bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine alkalische Lösung von *o*-Oxybenzalacetophenon, in sehr viel besserer Ausbeute aus Benzolazosalicylaldehyd und Acetophenon durch Condensation mit verdünnter Natronlauge. Wir versuchten daher, um zu anderen analog gebauten Substanzen zu gelangen, einige weitere Oxyazoaldehyde zu gewinnen. Zuerst experimentirten wir mit dem *m*- und *p*-Oxybenzaldehyd; aber bei beiden waren die Kuppelungsversuche bisher erfolglos. Beim *p*-Oxybenzaldehyd ist dieses Ergebniss nicht besonders merkwürdig; denn es ist bekannt, dass Substitution des zum Hydroxyl paraständigen Wasserstoffatoms die Reactionsfähigkeit des betreffenden Phenols gegen Diazoverbindungen sehr herabsetzt und in gewissen Fällen ganz aufhebt. Dass aber auch die *m*-Verbindung nicht zu reagiren vermag, ist eine sehr auffallende Erscheinung, denn sowohl *m*-Kresol[2]) wie auch *m*-Oxybenzoësäure[3]) kuppeln mit grösster Leichtigkeit. (Der vom *m*-Kresol sich ableitende 3-Oxytoluylaldehyd (4) reagirt, wie wir fanden, ebenfalls durchaus normal gegen Diazokörper.)

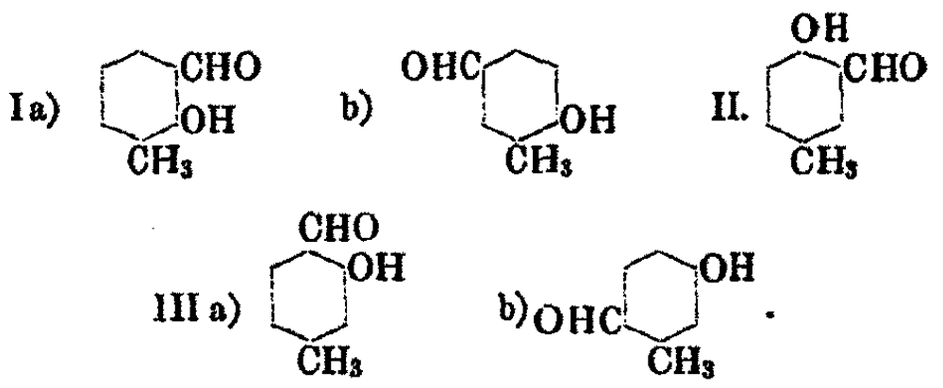
---

[1]) Diese Berichte 33, 1325 [1900]. [2]) Diese Berichte 17, 366 [1888].
[3]) Ann. d. Chem. 263, 234.

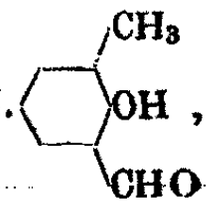
Resorcylaldehyd, 

kuppelt ausserordentlich glatt. Indessen ist es uns, so lange wir bei Gegenwart freien oder kohlensauren Alkalis arbeiteten, wegen der Empfindlichkeit des Reactionsproductes nicht gelungen, eine einheitliche Substanz zu isoliren. Erst als wir die Reaction in alkoholischer Lösung unter Zufügung von Natriumacetat sich abspielen liessen, konnten wir den Benzolazoresorcylaldehyd wenigstens in Form seines Phenylhydrazons zur Analyse bringen[1]).

Wir haben ferner die von den drei Kresolen sich ableitenden Oxyaldehyde in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. Bekannt sind folgende fünf der möglichen Isomeren:



Mit Diazoverbindungen reagiren von diesen nur I a) und III a), I b) und II dagegen ebensowenig wie *p*-Oxybenzaldehyd. Von III b) standen uns nur so geringe Mengen zu Gebote, dass eine sichere Entscheidung über seine Kuppelungsfähigkeit nicht möglich war.

5-Benzolazo-2-oxytoluylaldehyd (3),  ,

kann auch aus Benzolazo-*o*-kresol mit Hülfe der Reaction von Tiemann und Reimer gewonnen werden. Dagegen hatten Versuche, auf diesem Wege ausgehend vom Benzolazo-*p*-kresol zum 5-Benzolazo-4-oxytoluylaldehyd (3)

zu kommen, keinen Erfolg; dass dieser Aldehyd auch durch Kuppelung nicht zugänglich ist, wurde bereits erwähnt.

---

[1]) Das Material zu diesen Versuchen wurde uns von den »Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.« in der liebenswürdigsten Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir der genannten Firma auch hier unseren verbindlichsten Dank aussprechen möchten.

Nachdem wir mit Hülfe der neuen Oxyazoaldehyde einige, dem Benzolazooxybenzalacetophenon entsprechende Condensationsproducte dargestellt hatten, gingen wir daran, zum Vergleich die entsprechenden gesättigten Verbindungen zu bereiten. Ihr einfachster Repräsentant würde das Benzolazo-*o*-oxybenzylacetophenon sein:

Zur Gewinnung dieses Oxyazokörpers wird man zweckmässig vom *o*-Oxybenzylacetophenon ausgehen. *o*-Oxybenzylacetophenon ist bisher nur von Kostanecki und Feuerstein als Nebenproduct bei der Darstellung des Phenacylidenflavens erhalten worden[1]). Erwärmt man nämlich Oxybenzaldiacetophenon, das Anlagerungsproduct von Acetophenon an Oxybenzalacetophenon, mit verdünnter Salzsäure, so wird es zersetzt nach der Gleichung

$$2\,C_{23}H_{20}O_3 = C_{23}H_{16}O_2 + H_2O + C_{15}H_{14}O_2 + C_8H_8O$$

in Phenacylidenflaven, Wasser, Oxybenzylacetophenon und Acetophenon. Zur Gewinnung grösserer Mengen des gewünschten Ketons ist dieser Weg naturgemäss nicht sehr geeignet. Wir versuchten daher, es durch Reduction des *o*-Oxybenzalacetophenons nach einem zuerst von Wallach und Schrader[2]) erfolgreich angewandten Verfahren zu erhalten. Wallach und Schrader konnten vom Carvon $C_{10}H_{14}O_4$, indem sie es in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Alkalilauge erhitzten, direct zum Bihydrocarvon $C_{10}H_{16}O$ gelangen, d. h. in einem α-β ungesättigten Keton eine Doppelbindung reduciren, ohne dass die Carbonylgruppe angegriffen wurde. Als wir das Salicylidenacetophenon nach dieser Methode behandelten, erfolgte zwar sehr leicht Reduction, die gelbrothe Farbe der ursprünglichen Lösung war in wenigen Minuten verschwunden, aber das gebildete Product erwies sich als ganz verschieden von Kostanecki's *o*-Oxybenzylacetophenon. Es scheint durch Vereinigung mehrerer Moleküle des Ausgangsmaterials entstanden zu sein und soll (wie auch das Verhalten von *m*- und *p*-Oxybenzalacetophenon bei obiger Reaction) noch näher untersucht werden.

Unterdessen haben wir uns einer andern Gruppe von Verbindungen zugewandt, die ebenfalls Hydroxylgruppe und — CH:CH — an demselben Benzolkern tragen, nämlich den Oxyphenylacrylsäuren, die sich leicht zu den entsprechenden gesättigten (Oxyphenylpropion)-Säuren reduciren lassen. Wir haben uns bisher auf die Orthoreihe beschränkt und gefunden, dass sowohl die Cumar-

[1]) Diese Berichte 31, 710 [1898], 34, 409 [1901].
[2]) Schrader, Inaug.-Diss., Göttingen 1894, S. 28.

säure wie auch ihr Dihydroproduct, die Melilotsäure, durch Diazoverbindungen sehr glatt in Azofarbstoffe übergeführt werden. Genauere Angaben über diese möchten wir uns indessen vorbehalten, bis auch die Versuche mit den *m*- und *p*-Oxysäuren weit genug vorgeschritten sind.

Hr. Fricke ist z. Zt. damit beschäftigt, das Verhalten des Eugenols und seiner Verwandten gegen Diazoverbindungen zu studiren.

Experimenteller Theil.

A. m- und p-Oxybenzaldehyd und Diazoverbindungen. Resorcylaldehyd und Diazoverbindungen.

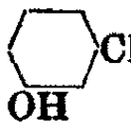
m-Oxybenzaldehyd, $C_6H_4(OH)^3(CHO)^1$ und Diazobenzolchlorid.

Der angewandte Oxaldehyd wurde nach den Angaben von Tiemann und Reimer[1]) aus *m*-Nitrobenzaldehyd dargestellt; er besass den richtigen Schmelzpunkt von 104°.

1 g davon wurde mit 4 g Natriumhydroxyd in 90 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit einer aus 0.76 g Anilin bereiteten Diazolösung versetzt. Beim Mischen fand keine Farbenreaction statt; nach wenigen Minuten begann eine sehr lebhafte Stickstoffentwicklung. Als diese nach längerem Stehen aufgehört hatte, wurde von ausgeschiedenem Harz filtrirt und das klare, gelbliche Filtrat essigsauer gemacht. Es fiel ein geringer flockiger Niederschlag, der sich nicht weiter charakterisiren liess. Im Filtrat davon war mit Semicarbazidlösung kein *m*-Oxybenzaldehyd nachzuweisen.

Eine Wiederholung des Versuches unter etwas veränderten Bedingungen lieferte dasselbe Ergebnis.

Auch als wir an Stelle des freien Aldehyds sein Semicarbazon verwandten, spielte sich die Reaction in ähnlicher Weise unter lebhafter Gasentwicklung und ausschliesslicher Bildung harziger Producte ab.

m-Oxybenzalsemicarbazon,  , wird leicht erhalten, wenn man den Aldehyd in essigsaurer Lösung mit Semicarbazid reagiren lässt. Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelblichen, derben Nadeln vom Schmp. 198°.

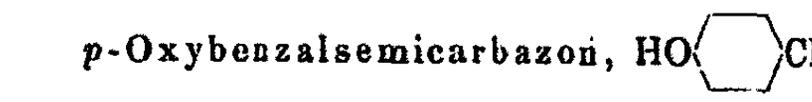
0.0940 g Sbst.: 19.1 ccm N (14°, 754 mm).

$C_8H_9O_2N_3$. Ber. N 23.46. Gef. N 23.76.

[1]) Diese Berichte 9, 824 [1876].

p-Oxybenzaldehyd $C_6H_4(OH)^4(CHO)^1$ und Diazobenzolchlorid.

Der Versuch wurde unter denselben Bedingungen, wie beim *m*-Oxybenzaldehyd angegeben, mit 1 g der *p*-Verbindung angestellt. Auch hier trat beim Zusammenbringen der Componenten keine Farbenreaction ein. Nach halbtägigem Stehen bei niederer Temperatur wurde die klare Flüssigkeit angesäuert, von ausgeschiedenem Harz abfiltrirt und mit Semicarbazidlösung durchgeschüttelt. Dabei fiel eine Substanz aus, die sich mit dem aus *p*-Oxybenzaldehyd direct erhaltenen Semicarbazon als identisch erwies.

p-Oxybenzalsemicarbazon,  , wird aus verdünntem Alkohol als gelbliches, bei 223—225° schmelzendes Krystallpulver erhalten[1]).

0.1559 g Sbst.: 31.7 ccm N (14°, 756 mm).

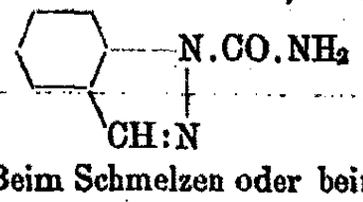
$C_8H_9O_2N_3$. Ber. N 23.46. Gef. N 23.71.

Resorcylaldehyd $C_6H_3(OH)_2^{3.4}(CHO)^1$ und Diazobenzolchlorid.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, gelang es wegen der grossen Empfindlichkeit des Benzolazoresorcylaldehyds nicht, diese Verbindung zu isoliren, solange wir in alkalischer Lösung kuppelten.

Wir erhielten sie aber schliesslich auf folgendem Wege: 4 g Aldehyd wurden in 25 ccm 90-procentigen Alkohol gelöst und unter Eiskühlung erst mit einem Molekül Diazobenzolchlorid (aus 1.36 g Anilin) in 25 ccm Wasser, dann mit 6 g krystallisirtem Natriumacetat in 10 ccm Wasser versetzt. Die Mischung färbte sich sofort rothgelb und trübte sich milchig. Nach zwölfstündigem Stehen im Eisschrank war sie durch das abgeschiedene Reactionsproduct zu einem steifen Brei erstarrt. Dieser wurde an der Pumpe scharf abgesaugt, durch wiederholtes Lösen in verdünntem Ammoniak und Ausfällen mit Essigsäure von harzigen Bestandtheilen befreit und sollte dann durch

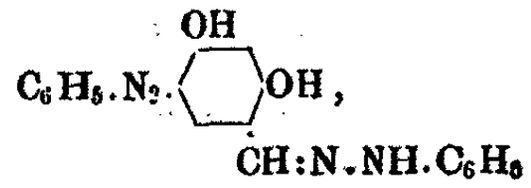
---

[1]) *o*-Oxybenzalsemicarbazon, das, soviel mir bekannt, bisher ebenfalls noch nicht in der Litteratur beschrieben ist, krystallisirt aus Alkohol in schwach gelblichen Nädelchen, die bei 231—232° schmelzen. Versuche, daraus durch Wasserabspaltung Isindazolcarbonsäureamid,  , darzustellen, hatten bisher noch keinen Erfolg. Beim Schmelzen oder beim Kochen mit hochsiedenden Lösungsmitteln zerfällt das Semicarbazon vielmehr in anderem Sinne. Ueber die dabei entstehenden Producte und über das Verhalten anderer Semicarbazone unter obigen Bedingungen, hoffe ich in einiger Zeit ausführlicher berichten zu können. Borsche.

Krystallisation aus Alkohol gereinigt werden. Es fand sich aber, dass dieses nur mit ganz kleinen Mengen im Reagensrohr gelingt, grössere Quantitäten verharzen bereits beim Lösen theilweise; die Lösungen scheiden beim Verdunsten nur amorphe Producte ab. Lässt man die Krystallisation unter dem Mikroskop vor sich gehen, so kann man sehr gut beobachten, wie sich zuerst feine, gelbe Nadeln abscheiden; sie werden aber bald ganz von rothgelben Harztröpfchen bedeckt.

Wir haben die Verbindung deswegen nur in Form ihres Phenylhydrazons analytisch untersuchen können.

Benzolazoresorcylaldehydphenylhydrazon,

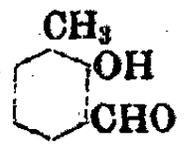


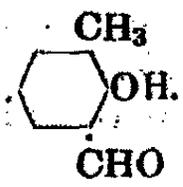
wird leicht erhalten, wenn man den Aldehyd mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung erwärmt. Es kann durch Krystallisation aus viel siedendem Alkohol gereinigt werden und bildet dann schwarzbraune, lebhaft glänzende Nädelchen, die bei 217° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich in Alkalilauge leicht mit blaustichig rother Farbe, aber nur schwer in Ammoniak.

0.1308 g Sbst.: 19.6 ccm N (15.5°, 749 mm).

$C_{19}H_{16}O_2N_4$. Ber. N 16.89. Gef. N 17.25.

B. Die Kresolaldehyde und Diazoverbindungen.

Azoverbindungen des 2-Oxytoluylaldehyd (3), 

5-Benzolazo-2-Oxytoluylaldehyd (3), $C_6H_5.N_2.$ 

Zur Darstellung dieser Verbindung werden 4 g Orthokresolaldehyd, mit 7.5 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Diazobenzolchlorid (= 2.7 g Anilin) bei niederer Temperatur in Reaction gebracht. Das Natriumsalz der entstehenden Azoverbindung fängt dann nach wenigen Minuten an, sich in gelben, glänzenden Krystallblättchen abzuscheiden. Es wird nach etwa einer Stunde abfiltrirt, zur Beseitigung geringer harziger Beimengungen in lauwarmem Wasser gelöst und durch Essigsäure zerlegt.

Der freie Oxyazoaldehyd fällt zuerst als milchige Trübung aus, ballt sich jedoch nach einigem Stehen zu bräunlichen Krystallflocken zusammen. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelbrothen

Nadeln, die bei 76° schmelzen. Die Ausbeute davon beträgt etwa 75 pCt. des angewandten Oxyaldehyds.

0.2012 g Sbst.: 0.5182 g CO_2, 0.0940 g H_2O. — 0.1800 g Sbst.: 24 ccm N (20.5°, 738 mm).

$C_{14}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 70.00, H 5.00, N 12.08.
Gef. » 70.24, » 5.19, » 12.33.

5-Benzolazo-2-oxytoluylaldehyd(3) aus Benzolazo-*o*-kresol.

In einem weithalsigen, mit Rückflusskühler, Thermometer und Tropftrichter versehenen Kolben wurden 30 g Benzolazo-*o*-kresol mit 140 g Natriumhydroxyd in 600 ccm Wasser gelöst und auf dem Wasserbade auf 50—60° gehalten. Dazu wurden im Laufe von 8 Stunden 100 g Chloroform unter häufigem Schütteln des Kolbens gegeben. Nach dem Erkalten wurde die Mischung, mit Kochsalz gesättigt, sich selbst überlassen. Sie setzte allmählich einen Niederschlag ab, der nach drei Tagen abfiltrirt und mit Wasser ausgekocht wurde. Die erhaltene Lösung wurde essigsauer gemacht. Das ausfallende Product bestand zwar grossentheils aus unverändertem Benzolazokresol, jedoch liess sich daraus durch fractionirte Krystallisation aus verdünntem Alkohol eine Verbindung abscheiden, die sich durch ihren Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften mit der aus o-Oxytoluylaldehyd und Diazobenzol erhaltenen identisch erwies.

Der Benzolazooxytoluylaldehyd reagirt ebenso leicht wie der Oxytoluylaldehyd selbst mit primären Aminen, wenn man ihn mit äquimolekularen Mengen davon in alkoholischer Lösung einige Minuten erwärmt. Zu seiner Charakterisirung wurden einige solche Condensationsproducte dargestellt.

Das Anilid, $C_6H_5.N_2.C_6H_2(CH_3)(OH).CH:N.C_6H_5$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in braungelben, bei 77—78° schmelzenden Blättchen.

0.1022 g Sbst.: 11.3 ccm N (15°, 751 mm).

$C_{20}H_{17}ON_3$. Ber. N 13.36. Gef. N 13.35.

Das Phenylhydrazon, $C_6H_5.N_2.C_6H_2(CH_3)(OH).CH:N.NH.C_6H_5$, bildet gelbrothe Blättchen vom Schmp. 147—148°.

0.0714 g Sbst.: 10.5 ccm N (16°, 750 mm).

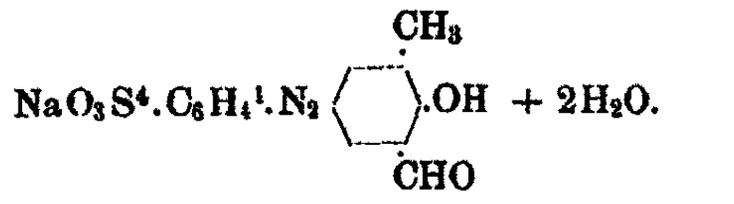
$C_{20}H_{18}ON_4$. Ber. N 16.92. Gef. N 17.07.

Das α-Naphtylimid, $C_6H_5.N_2.C_6H_2(CH_3)(OH).CH:N.C_{10}H_7$ zeichnet sich durch besondere Krystallisationsfähigkeit aus. Es ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform und krystallisirt aus einer Mischung beider in grossen, goldglänzenden Blättern, die sich bei 158—160° verflüssigen.

0.1558 g Sbst.: 16.7 ccm N (25°, 751 mm).

$C_{24}H_{19}ON_3$. Ber. N 11.53. Gef. N 11.58.

5-Benzolazo-2-oxytoluylaldehyd(3)-*p*-Sulfosaures Natrium,



$$NaO_3S^4.C_6H_4^1.N_2 \langle \rangle .OH + 2H_2O.$$

7.5 g Sulfanilsäure, 3.8 g Natriumcarbonat und 2.7 g Natriumnitrit wurden in 100 ccm Wasser gelöst, durch Zusatz von 10 ccm rauchender Salzsäure diazotirt und zu einer gut gekühlten Lösung von 5 g Aldehyd in 180 ccm 10-procentiger Natronlauge gegeben. Nach einer halben Stunde wurde die Mischung mit Essigsäure angesäuert.

Das krystallinisch ausfallende Mononatriumsalz wird aus sehr verdünntem Alkohol in gelben Krystallblättchen erhalten, die, bis 280° erhitzt, nicht schmelzen. Zur Analyse wurden sie bei 140° bis zu constantem Gewicht getrocknet.

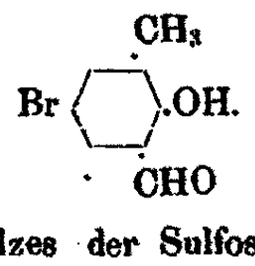
0.2216 g Sbst. verloren dabei 0.0226 g H_2O.

$C_{14}H_{11}O_5N_2SNa + 2H_2O$. Ber. H_2O 9.52. Gef. H_2O 10.19.

0.1818 g Sbst.: 14.5 ccm N (27°, 751 mm). — 0.3548 g Sbst.: 0.0767 g SO_4Na_2.

$C_{14}H_{11}O_5N_2SNa$. Ber. N 8.48, Na 6.73.
Gef. » 8.69, » 7.03.

Spaltung des benzolazooxytoluylaldehydsulfosauren Natriums durch Brom: 5-Brom-2-oxytoluylaldehyd (3).



5 g des Mononatriumsalzes der Sulfosäure wurden in 150 ccm Wasser gelöst und Bromwasser tropfenweise unter Umrühren hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbte sich zunächst tiefroth, wurde aber allmählich heller und schliesslich ganz farblos; gleichzeitig schieden sich ziemlich reichlich Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 66—67° schmolzen. Indessen war das Präparat noch nicht ganz rein, wie eine Analyse der Substanz lehrte. Sie wurde daher in das Phenylhydrazon verwandelt und dieses mit dem Phenylhydrazon verglichen, das aus dem Einwirkungsproduct von Brom auf 2-Oxytoluylaldehyd (3) erhalten war. Beide wurden identisch befunden; es lag also in dem beschriebenen Spaltungsproduct in der That der Bromkresotinaldehyd vor.

Zur directen Darstellung des Bromkresotinaldehyds versetzten wir 1 g Oxytoluylaldehyd, in trocknem Chloroform gelöst, mit einem Molekulargewicht (=0.7 g) Brom, liessen in verschlossenem Kölbchen

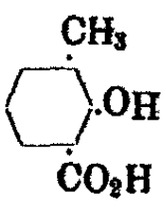
stehen, bis die Farbe des Halogens verschwunden war, und dann in einer Krystallisirschale das Lösungsmittel verdunsten. Es hinterblieben farblose, seidenglänzende Krystalle, die bei 78° schmolzen.

In alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin erwärmt, ergaben sie eine in gelblichen Blättern krystallisirende Substanz, die bei 137—138° flüssig wurde und bei der Analyse den für das Bromoxytoluylaldehydphenylhydrazon erforderlichen Stickstoffgehalt ergab.

0.2048 g Sbst.: 17.0 ccm N (19°, 755 mm). — 0.2264 g Sbst.: 18.7 ccm N (25°, 750 mm).

$C_{14}H_{13}ON_2Br$. Ber. N 9.21. Gef. N 9.48, 9.09.

5-Brom-2-oxytoluylsäure (3),



Es schien nicht ausgeschlossen, dass der aus der Sulfosäure gewonnene, gebromte Aldehyd durch die zugehörige Kresotinsäure verunreinigt war. Wir haben deswegen diese bisher unbekannte Verbindung dargestellt und uns überzeugt, dass merkliche Mengen davon dem Rohaldehyd nicht beigemengt waren.

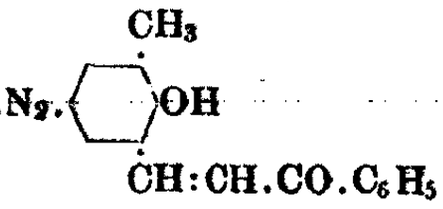
Bromkresotinsäure wird unschwer erhalten, wenn man 2-Oxytoluylsäure(3) (dargestellt aus o-Kresolnatrium und Kohlensäure)[1]), in Chloroform gelöst, mit der berechneten Menge Brom behandelt. Sie löst sich in verdünntem Alkohol leichter als der Aldehyd und krystallisirt daraus in langen, weissen, bei 231—232° schmelzenden Nadeln. Ihr Baryumsalz ist ziemlich löslich in heissem Wasser; es bildet farblose, grosse Blätter.

0.2414 g Sbst.: 0.3647 g CO_2, 0.0697 g H_2O.

$C_8H_7O_3Br$. Ber. C 41.55, H 3.03.
Gef. » 41.19, » 3.20.

Condensation des 5-Benzolazo-2-oxytoluylaldehyd(3) und seiner Sulfosäure mit Acetophenon.

1-Methyl-2-oxy-3-[γ-keto-γ-phenylpropenyl]-5-benzolazo-benzol,



5 g Oxyazoaldehyd wurden unter Erwärmen in der dreifachen Menge Alkohol gelöst; zu der heissen Flüssigkeit setzten wir 5 g

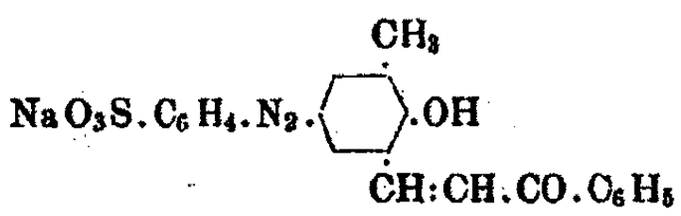
[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 14, 456.

Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser und die berechnete Menge Acetophenon nebst soviel Alkohol, dass es nicht ausfiel. Nach drei Tagen wurde das dunkelrothe, fast schwarze Gemisch mit Wasser verdünnt und angesäuert. Der Niederschlag wurde nach dem Absetzen abfiltrirt, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und aus Chloroform unter Zusatz von Alkohol umkrystallisirt. Das Condensationsproduct wird so als rothgelbes, unter Zersetzung bei 180—181° schmelzendes Krystallmehl erhalten.

0.1471 g Sbst.: 0.4164 g CO_2, 0.0740 g H_2O. — 0.1432 g Sbst.: 10.1 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{22}H_{18}O_2N_2$. Ber. C 77.42, H 5.27, N 8.18.
Gef. » 77.19, » 5.59, » 7.99.

1-Methyl-2-oxy-3-[γ-keto-γ-phenylpropenyl]-5-benzolsulfosäureazo-benzol, Mononatriumsalz,



5 g Mononatriumsalz der Benzolazooxytoluylaldehydsulfosäure wurden in 50 ccm 10-procentiger Natronlauge gelöst und mit einem Molekül Acetophenon in 30 ccm Alkohol versetzt. Nach 24 Stunden hatte sich das neutrale Natriumsalz des Condensationsproductes in prächtigen, schwarzvioletten, metallglänzenden Blättern als fester Krystallkuchen abgeschieden. Es wurde in Wasser suspendirt und durch Zusatz von Essigsäure in das saure Salz übergeführt, das durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol weiter gereinigt werden kann; die erhaltenen rothgelben Krystalle verflüssigten sich im Schwefelsäurebade erhitzt nicht. Sie wurden durch längeres Erhitzen auf 140° vom Krystallwasser befreit und mit folgendem Resultat analysirt.

0.2928 g Sbst.: 18.1 ccm N (32°, 755 mm).

$C_{22}H_{17}O_5N_2SNa$. Ber. N 6.31. Gef. N 6.56.

Die Condensation war also in der gewünschten Weise verlaufen.

2-Oxytoluylaldehyd (5), , und Diazobenzol.

1 g *p*-Oxytoluylaldehyd, erhalten als Nebenproduct bei der Darstellung des *o*-Oxyaldehyds, wurde unter den gleichen Bedingungen wie dieser mit Diazobenzol zu kuppeln versucht. Auch nach viertägigem Stehen hatte keine Reaction stattgefunden; auf Zusatz von Essigsäure fiel ein harziges Product aus, aus dem durch öfteres Umkrystallisiren das Ausgangsmaterial unverändert wiedergewonnen wurde.

4-Oxytoluylaldehyd (3), $H_3C.C_6H_3(CHO).OH$

ist gegen Diazobenzol ebenso beständig, wie der *p*-Oxyaldehyd aus *o*-Kresol. Nach einem Kuppelungsversuch fiel er beim Ansäuern so rein aus, dass er nach einmaligem Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt besass.

3-Oxytoluylaldehyd (4), $C_6H_3(CH_3)(CHO).OH$, und Diazobenzol.

6-Benzolazo-3-oxytoluylaldehyd (4), $C_6H_5.N_2.C_6H_2(CH_3)(CHO).OH$.

2 g Aldehyd wurden in der mehrfach beschriebenen Weise mit Diazobenzolchlorid gekuppelt. Nach zwei Stunden wurde etwas ausgeschiedenes Harz abfiltrirt und das dunkelrothe Filtrat mit Kohlensäure gesättigt. Der dabei ausfallende Niederschlag enthielt ziemlich viel Verunreinigungen; durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol liess sich daraus schliesslich ein rothbrauner, krystallinischer Körper isoliren, der bei 143—144° schmolz und die Zusammensetzung eines Benzolazokresolaldehyds besass.

0.1482 g Sbst.: 0.3762 g CO_2, 0.0704 g H_2O. — 0.1488 g Sbst.: 15.4 ccm N (13°, 755 mm).

$C_{14}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 70.00, H 5.00, N 12.08.
Gef. » 69.39, » 5.27, » 12.15.

Das Phenylhydrazon des Azoaldehyds krystallisirt aus Alkohol in hellbraunen, glänzenden Blättern, die sich bei 123—125° verflüssigen.

0.1824 g Sbst.: 26.9 ccm N (15.5°, 757 mm).

$C_{20}H_{18}ON_3$. Ber N 16.92. Gef. N 17.18.

324. C. Harries: Ueber Autoxydation des Carvons.

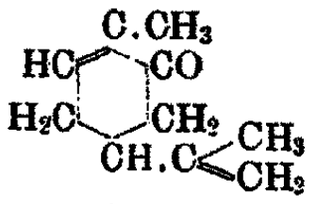
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 26. Juni 1901.)

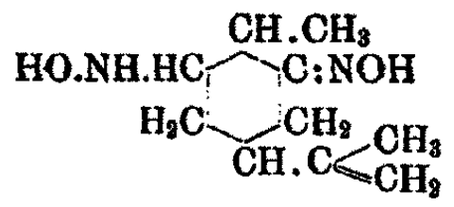
Schüttelt man Carvon mit Barythydrat und wenig Methylalkohol bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff längere Zeit, so beobachtet man, dass dieses Keton unter Gelbfärbung allmählich in Lösung geht. In der Barytlauge findet sich dann neben Baryumsuperoxyd ein schön krystallisirender Körper, der durch Aufnahme von einem Atom Sauerstoff auf das Molekül des Carvons entstanden ist. Man kann annehmen, dass die Bildung des neuen Products im Sinne der bekannten Anschauung von Moritz Traube[1]) vor sich gegangen ist:

$$C_{10}H_{14}O + H_2O + O_2 = H_2O_2 + C_{10}H_{14}O_2.$$

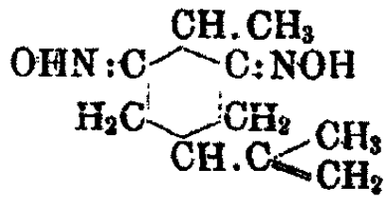
Der Körper ist nun identisch mit einem von mir früher bereits beschriebenen[2]) Diketon, welches ich bei der Oxydation des Oxaminocarvoxims als Endproduct erhalten hatte. Hierdurch ist die Constitution der Verbindung $C_{10}H_{14}O_2$ eindeutig bewiesen. Denn der Verlauf der Oxydation des Oxaminocarvoxims kann nur folgendermaassen erklärt werden:



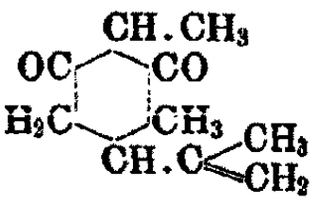
Carvon



Oxaminocarvoxim

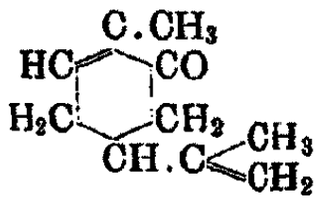


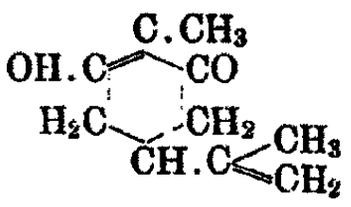
Dioxim



1-Methyl-4-propenyl-dihydroresorcin.

Der Gang der Autoxydation des Carvons ist daher wie folgt zu formuliren:





Enolform des 1-Methyl-4-propenyl-dihydroresorcin.

Versuch: 100 ccm Carvon werden mit 200 g Barythydrat in 3 L Wasser und 150 ccm Methylalkohol in einer grossen Flasche ca. 35 Stunden geschüttelt. An der Oberfläche scheidet sich Baryum-

[1]) Diese Berichte 26, 1471 [1893]. [2]) Diese Berichte 31, 1812 [1898].

superoxyd aus, welches mit unverändertem Carvon gemischt ist. Letzteres beträgt ca. 60 ccm. (Arbeitet man in Sauerstoffatmosphäre, so wird alles Carvon verbraucht.) Beides wird abfiltrirt, das Filtrat ausgeäthert und im Vacuum bis auf ein Viertel seines Volums eingeengt. Wird dann der Rückstand mit Salzsäure angesäuert, so scheidet sich eine feste Substanz ab, welche, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, unter langsamem Erhitzen bei 185—187° schmilzt. Früher habe ich den Schmelzpunkt des Diketons aus Oxaminocarvoxim bei schnellem Erhitzen zu 194° gefunden. Die beiden Substanzen verschiedener Herkunft sind aber bei genauem Vergleich identisch befunden worden.

0.1784 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.4719 g CO_2, 0.1343 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O_2$. Ber. C 72.29, H 8.43.
Gef. » 72.14, » 8.36.

Bei der Autoxydation des Carvons entsteht übrigens noch ein anderes, angenehm nach Erdbeeren riechendes Product, welches aber bisher der geringen Menge wegen nicht isolirt werden konnte.

Ich möchte darauf hinweisen, dass diese Beobachtung von allgemeinerer Bedeutung für die Natur der Autoxydationsvorgänge bei den Terpenen ist. Dass viele ungesättigte Verbindungen begierig Sauerstoff absorbiren, ist seit langem bekannt, und es haben sich mit der Erklärung der Theorie dieser Vorgänge schon zahlreiche Forscher, neuerdings besonders Engler[1]) und Baeyer[2]), beschäftigt. Ueber die Endproducte dieser Autoxydation in der Terpenreihe sind meines Wissens nur wenig positive Ergebnisse bekannt geworden[3]).

Es ist nun nicht unwahrscheinlich, dass der Verlauf dieser Autoxydation z. B. beim Terpentinöl (Pinen) sich in ähnlicher Weise wie beim Carvon leiten lässt. Darnach müsste daraus das Pinocamphon Wallach's entstehen. Mit dahin gehenden Versuchen bin ich zur Zeit beschäftigt.

Hrn. Dr. Friedrich Kaiser danke ich bestens für seine Unterstützung.

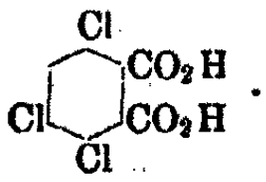
---

[1]) Diese Berichte 33, 1097, 1100 [1900].
[2]) Diese Berichte 33, 1569 [1900].
[3]) Sobrero, Ann. d. Chem. 80, 107 [1851]. Papasogli, Jahresber. 1876, 402. Schiff, diese Berichte 16, 2012 [1883]. Armstrong, Pope, Soc. 59, 315 [1891]. Kingzett, Proc. 135, 51 [1894].

325. C. Graebe und S. Rostowzew: Ueber 3.4.6-Trichlorphtalsäure.

(Eingegangen am 24. Juni 1901.)

Wie der Eine von uns vor einem Jahre mitgetheilt hat, enthält die technische Dichlorphtalsäure immer eine mehr oder weniger grosse Beimengung einer Trichlorphtalsäure. Wir hatten uns die Aufgabe gestellt, diese Säure zu isoliren und ihre Constitution zu ermitteln. Nach dem unten beschriebenen Verfahren ist es uns nun gelungen, diese Trichlorphtalsäure in reinem Zustande zu gewinnen und durch Ueberführen in Trichloranthranilsäure und in Trichloranilin ihre Structur festzustellen. Letzteres entspricht genau dem bekannten 2.4.5-Trichloranilin. Die in der technischen Säure vorhandene Trichlorphtalsäure enthält also die Chloratome in der Stellung, 3, 4 und 6.



Atterberg und Widmann hatten vor mehreren Jahren aus β-Pentachlornaphtalin und später Claus und Kautz aus Trichlor-*o*-xylol eine Trichlorphtalsäure erhalten, deren Anhydrid bei 157° schmilzt. Wir konnten bei unserer Säure den Schmelzpunkt niemals so hoch beobachten. Immerhin wäre es möglich, dass doch diese Säure mit der unseren identisch ist. Hr. D. Atterberg war so freundlich uns eine kleine Menge seines Pentachlornaphtalins zu schicken; doch gelang es uns nicht aus demselben eine genügende Menge Trichlorphtalsäure darzustellen, um die Frage endgültig zu entscheiden.

Darstellung und Eigenschaften der 3.4.6-Trichlorphtalsäure.

Als Ausgangsmaterial wurden die Mutterlaugen benutzt, welche bei der Reindarstellung der 3.6-Dichlorphtalsäure erhalten werden. Zu diesem Zweck wird, wie in der oben citirten Abhandlung angegeben ist, die technische Dichlorphtalsäure in den sauren Aethylester übergeführt und dieser aus Chlorkohlenstoff krystallisirt. In den Mutterlaugen befindet sich ein Gemenge von annähernd gleichen Theilen Dichlorphtalsäure- und Trichlorphtalsäure-Monoäthylester und ausserdem geringe Mengen eines neutralen Esters, dessen Bildung weiter unten besprochen wird. Nach dem Abdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs wird der Rückstand so lange auf 220—230° in einem

[1]) Diese Berichte 33, 2019 [1900].

Oelbad erhitzt, als noch Alkoholabspaltung eintritt. Beim Erkalten schwenkt man zweckmässig den Kolben in der Art um, dass sich das gebildete Anhydrid auf eine möglichst grosse Fläche vertheilt. Man erwärmt dann mit Wasser und verdünnt die Lösung bis keine Trübung mehr erfolgt. Es scheidet sich hierbei eine ölige Substanz aus, von der man die Flüssigkeit möglichst gut abtrennt. Die wässrige Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt und warm mit einer concentrirten Lösung von Chlorbaryum gefällt. Man filtriert heiss und wäscht mit wenig warmem Wasser aus. Da dem so ausgeschiedenen Baryumsalz noch leicht etwas von dem oben erwähnten Oel anhaftet, welches die Reindarstellung der Säure erschwert, so zieht man das lufttrockne oder bei 100° getrocknete Salz mit Aether aus. Dann kocht man das Baryumsalz einige Mal mit heissem Wasser bis das zurückbleibende Salz eine Säure liefert, deren Anhydrid bei 148° schmilzt. Hierzu war meist ein dreifaches Auskochen nöthig, wie folgendes Beispiel zeigt. Für das erste Auskochen wurden für ein Theil Baryumsalz drei Theile Wasser und für die folgenden nur zwei Theile benutzt und immer heiss filtrirt, dann gut abgesaugt und mit wenig heissem Wasser ausgewaschen. Es wurde jedes Mal aus einer Probe die Säure isolirt und Schmelzpunkt und Chlorgehalt des Anhydrids bestimmt.

	Schmelzpunkt	Chlorgehalt
Nach dem ersten Auskochen . . .	141°	40.5 pCt.
» » zweiten » . . .	144°	41.3 »
» » dritten » . . .	148°	42.5 »

Dem Trichlorphtalsäureanhydrid, $C_8HO_3Cl_3$, entspricht 42.32 pCt. Zum Isoliren der Säuren erwärmt man am besten das Baryumsalz mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure. Das bei 100° getrocknete Salz entspricht der Formel $C_8HO_4Cl_3Ba + H_2O$. Man dampft dann das Filtrat ein. Hat man etwas zu viel Schwefelsäure genommen, so zieht man nach dem Eindampfen die Säure mit Aether aus. Die Säure, deren Anhydrid bei 148° schmilzt, ist, wie aus obiger Chlorbestimmung und den Analysen der aus derselben enthaltenen Derivate hervorgeht, vollkommen reine Trichlorphtalsäure. Man kann auch das Baryumsalz durch Salzsäure zerlegen und dann durch Aether die Säure extrahiren, doch ist dies nur bei kleinen Mengen wie bei den Proben zweckmässig.

Die oben erwähnte, in Wasser unlösliche, ölige Substanz besteht wesentlich aus dem Diäthylester der Dichlorphtalsäure. Durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol wurden Krystalle erhalten, welche bei 55—60° schmelzen und deren Analyse einen Chlorgehalt von 24.79 pCt. ergab. Reiner Dichlorphtalsäurediäthylester schmilzt bei 60° und enthält 24.39 pCt. Chlor. Dieser neutrale Ester kann

sich nun entweder beim Kochen von Dichlorphtalsäureanhydrid mit Alkohol oder beim Erhitzen des sauren Esters auf 200° gebildet haben. Dass letzteres nicht der Fall ist, geht daraus hervor, dass wir beim Erhitzen von reinem Dichlorphtalsäuremonoäthylester keine Spur jener Verbindung erhielten. Sie muss also durch Einwirkung von Alkohol auf Dichlorphtalsäureanhydrid entstanden sein, was in Anbetracht der V. Meyer'schen Esterificirungsregel auffallend ist. Folgender Versuch zeigt aber, dass Alkohol allein einen, wenn auch kleinen Theil des Dichlorphtalsäureanhydrids direct in neutralen Ester überführt. 15 g reines Anhydrid wurden während zwei Stunden mit 30 g absolutem Alkohol bis zum Sieden erhitzen. Es hatten sich 17.7 g saurer Ester und 0.3 g neutraler Ester gebildet. Letzterer war in Natronlauge unlöslich und schmolz bei 60°.

Die 3.4.6-Trichlorphtalsäure krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in säulenförmigen Krystallen. In Wasser ist sie sehr reichlich löslich und es bilden sich sehr leicht übersättigte Lösungen. Auch in Alkohol, Aether und Chloroform ist sie leicht löslich, ebenso in heissem Benzol.

Ein Schmelzpunkt der Säure lässt sich nicht bestimmen, da beim Erwärmen schon bei 130—140° die Anhydridbildung beginnt. Eine Temperatur von 150—160° genügt, um dieselbe vollständig zu bewirken.

$C_8H_3O_4Cl_3$. Ber. Cl 39.52. Gef. Cl 39.66.

Das Trichlorphtalsäureanhydrid schmilzt bei 148° und sublimirt in Nadeln. Kochen mit Wasser verwandelt es leicht in Trichlorphtalsäure.

Das zur Isolirung benutzte Baryumsalz, $C_8HCl_3O_4Ba + H_2O$, ist sowohl in kaltem wie in heissem Wasser wenig löslich. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° nur sehr geringe Mengen Wasser und man muss bis auf 180° erhitzen, um alles Krystallwasser zu verflüchtigen.

$C_8HO_4Cl_3Ba$. Ber. Ba 33.95. Gef. Ba 34.20.
H_2O. Ber. H_2O 4.27. Gef. H_2O 4.10.

Der saure Methylester, $C_6HCl_3<\begin{matrix}CO_2CH_3\\CO_2H\end{matrix}$, $(C_9H_5O_4Cl_3)_x$, bildet sich sehr leicht beim Erhitzen des Trichlorphtalsäureanhydrids mit dem gleichen Gewicht Methylalkohol. Man erhält ihn in Form einer gelblichen, öligen Substanz, welche in einer Kältemischung nicht fest wird und sich auch nicht krystallisiren lässt. Im Exsiccator war er nach 2—3 Monate zum Theil erstarrt und liessen sich Krystalle von 84—86° isoliren. Sowohl diese Krystalle wie der flüssige Ester gehen beim Erhitzen auf 220—230° vollkommen in das bei 148° schmelzende Anhydrid über. Die Thatsache, dass der Ester nur theilweise und schwierig erstarrt, spricht dafür, dass sich ein Gemenge der

beiden theoretisch möglichen Monomethylester gebildet hat. In Alkohol, Methylalkohol, Chloroform und Chlorkohlenstoff ist dieser Ester sehr reichlich und in Wasser sehr wenig löslich. Alkalien lösen ihn in der Kälte leicht auf.

Der saure Aethylester, $C_6Cl_3H<\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2H\end{matrix}$, $(C_{10}H_7O_4Cl_3)$, bildet sich durch Kochen von Alkohol und Trichlorphtalsäureanhydrid. Er zeigt dieselben Lösungsverhältnisse wie der entsprechende Methylester. Er ist ebenfalls nur schwierig zum Erstarren zu bringen, doch leichter wie der Methylester. Er besteht offenbar auch aus den beiden sauren Aethylestern, denn es konnte kein bestimmter Schmelzpunkt erhalten werden. Das Gemenge beider Ester schmilzt zwischen 89 – 105°.

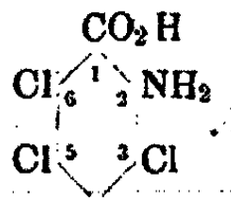
Der neutrale Aethylester, $C_6HCl_3(CO_2C_2H_5)_2$, $(C_{12}H_9O_4Cl_3)$, wurde aus dem Silbersalz dargestellt und in Form eines Oeles erhalten, welches bei — 18° noch nicht fest wurde.

Trichlorphtalimid, $C_6HCl_3<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$.

Dieses Imid haben wir durch Auflösen der Trichlorphtalsäure oder dessen Anhydrid in concentrirtem Ammoniak, Abdampfen der Lösung und Erhitzen des Rückstandes auf 240—250° dargestellt. Am bequemsten führt man diese Operation in einem Becherglas aus, welches sich in einem Oelbad befindet und mit einem Uhrglas bedeckt wird. Man erhält das Imid fast immer gelblich gefärbt. Um es ganz farblos zu erhalten, muss man sehr sorgfältig gereinigte und sublimirte Trichlorphtalsäure anwenden. Das Imid schmilzt bei 236° und lässt sich gut aus Alkohol in Nadeln krystallisiren. Es löst sich in sehr viel heissem Wasser und reichlich in Aether und Alkohol. Concentrirte Alkalien regeneriren schon in der Kälte nach und nach die Säure und durch verdünnte Alkalien erfolgt diese Verseifung leicht beim Erwärmen.

$C_8H_2O_2NCl_3$. Ber. N 5.60, Cl 42.47.
Gef. » 5.72, » 42.35.

3.5.6-Trichloranthranilsäure,



Dass bei der Umwandlung der Trichlorphtalsäure das Carboxyl 2 und nicht das Carboxyl 1[1]) durch NH_2 ersetzt wird, geht aus der

[1]) Man kann den Chloratomen in der 3.4.6-Trichlorphtalsäure auch die Bezeichnung 3.5.6 geben, was in diesem Falle zweckmässig ist, da Stickstoff bei der Stellungsangabe vor Chlor zu setzen ist.

unten beschriebenen Bildung des 2.4.5-Trichloranilins hervor. Beim Behandeln von Trichlorphtalimid in alkalischer Lösung mit Natriumhypobromid wurde je nach den Versuchsbedingungen gar keine oder nur schlechte Ausbeuten von Trichloranthranilsäure erhalten. Bei Anwendung von unterchlorigsaurem Natron betrug die Menge der gebildeten Trichloranthranilsäure 90 pCt. der theoretischen Ausbeute. Diese Beobachtung hat uns veranlasst, eine Reihe vergleichender Versuche über die Einwirkung von unterbromigsaurem Natrium einerseits und unterchlorigsauren Salzen andererseits auf Amide und Imide, und zwar vor allem auf solche, die bei der Hofmann'schen Reaction keine guten Ausbeuten geliefert haben, durchzuführen; diese Versuche sollen den Gegenstand einer besonderen Abhandlung bilden. Wir führen daher hier nur die Umwandlung des Imids in die Aminosäure mit Hülfe des Natriumhypochlorits an. Da das Imid der Trichlorphtalsäure leicht durch Aetznatron verseift wird, so wurde es durch Erwärmen mit einem Molekül Natronhydrat gelöst, dann die Lösung von Hypochlorit und die nöthige Menge Aetznatron zugegeben. Für 5 g Imid wurden zum Lösen 0.9 g Aetznatron verwandt und nach dem Erkalten 45 g einer Lösung von Hypochlorit von 5.3 pCt. activem Chlor und 25 g einer Natriumhydroxydlösung von 10 pCt. hinzugefügt. Dann wurde ungefähr 15 Minuten lang auf 80—90° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde filtrirt, einige Tropfen einer Bisulfitlösung zugegossen und mit Salzsäure gefällt. Es war ziemlich schwierig, aus der gefällten Säure ein Product von ganz constantem Schmelzpunkt zu erhalten. Am besten gelang es auf folgende Weise. Das Rohproduct wurde in Alkohol gelöst und die zur Neutralisation nöthige Menge concentrirtes Ammoniak hinzugefügt und etwas Chlorbaryumlösung zugetropft. Das sich ausscheidende Chlorbaryum schlug ein Theil der Verunreinigungen mit nieder. Nach dem Filtriren wurde mit Salzsäure angesäuert und zu der auf 60—80° erwärmten Lösung Wasser zugegeben, wodurch ein Oel gefällt wurde. Aus der von demselben abdecantirten Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten reine Trichloranthranilsäure, deren Schmelzpunkt bei weiteren Reinigungsversuchen sich nicht änderte.

$C_7H_4O_2Cl_3$. Ber. Cl 44.28. Gef. Cl 44.60.

Die Trichloranthranilsäure schmilzt bei 180°, löst sich leicht in den organischen Lösungsmitteln, schwer in heissem und sehr schwer in kaltem Wasser. Sie löst sich leicht in Alkalien, verbindet sich aber nicht mit Salzsäure. Mit der einzigen bekannten, von Beilstein und Ruhlberg dargestellten Trichloranthranilsäure ist sie, dem Schmelzpunkte nach, nicht identisch; diese schmilzt bei 210°.

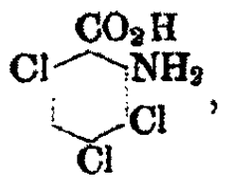
Beim Erhitzen auf 180° wird die Trichloranthranilsäure quantitativ in Trichloranilin und Kohlensäure gespalten. Aus 50-procentigem Alkohol krystallisirt dieses in farblosen Nadeln, die bei 96°

schmelzen. Es löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und besitzt einen höchst unangenehmen Geruch.

$C_6H_4NCl_3$. Ber. Cl 54.14. Gef. Cl 54.44.

Durch Acetylirung liefert es ein bei 185 — 185.5° schmelzendes Acetylderivat. Die Eigenschaften des Trichloranilins stimmen also genau mit denen überein, welche von Lesimple für 2.4.5-Trichloranilin und von Beilstein und Kurbatow für das entsprechende Trichloracetanilid angegeben sind. Aus einer 3.4.5-Trichlorphtalsäure hätte sich entweder 2.3.4- oder das 3.4.5-Trichloranilin bilden müssen. Ersteres schmilzt bei 67.5° und letzteres bei 100°. Dass obiges Trichloranilin sich vom 1.2.4-Trichlorbenzol herleitet, wird noch dadurch bestätigt, dass durch Elimination der Aminogruppe ein flüssiges Product erhalten wurde. Die beiden anderen Trichlorbenzole sind fest.

Aus der Constitution des Trichloranilins ergiebt sich auch diejenige der Trichloranthranilsäure. Freilich ist das 2.3.5-Trichloranilin, welches aus einer 3.4.6-Trichloranthranilsäure,



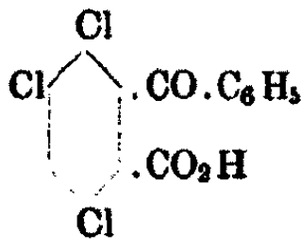
entstehen würde, nicht bekannt. Doch ist wohl kaum anzunehmen, dass der Schmelzpunkt desselben und seines Acetylderivates genau mit denjenigen des bekannten 2.4.5-Trichloranilins und des entsprechenden Trichloracetanilids übereinstimmen würden. Wir glauben daher mit Recht anzunehmen, dass unsere Trichloranthranilsäure als 3.5.6-Derivat aufzufassen ist.

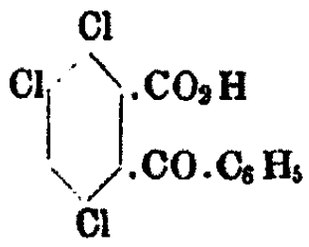
Trichlorbenzoylbenzoësäure, $C_6HCl_3<^{CO.C_6H_5}_{CO_2H.}$.

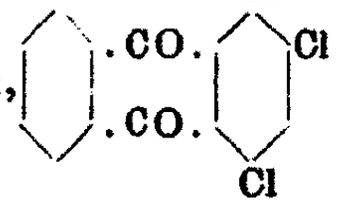
1 Theil Trichlorphtalsäureanhydrid, 6—8 Theile Benzol und $1^1/_2$ Theile Chloraluminium lieferten nach etwa zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade die Trichlorbenzoylbenzbenzoësäure. Aus Chloroform krystallisirt, wurden farblose Krystalle vom Schmp. 177° erhalten. Diese Säure ist in heissem Wasser sehr schwer löslich, lässt sich am besten aus Chloroform oder Benzol krystallisiren. Sie ist auch in Alkohol und Aether löslich. Alkalien und Carbonate lösen sie leicht. Die geschmolzene Säure erstarrte nur schwierig und erst nach längerem Stehen.

$C_{14}H_7O_3Cl_3$. Ber. Cl 32.33. Gef. Cl 32.43.

Welcher von beiden folgenden Formeln obige Säure entspricht, bleibt noch zu entscheiden.

I. 

II. 

1.2.4-Trichloranthrachinon, 

Aus obiger Trichlorbenzoylbenzoësäure kann nur das 1.2.4-Trichloranthrachinon entstehen und zwar eben sowohl, wenn die Säure der Formel I wie der Formel II entspricht. Zur Umwandlung wurde für 1 g Säure 5.6 ccm concentrirte Schwefelsäure angewandt. Bei zweistündigem Erwärmen auf 100° waren 14 pCt. und bei einer Reactionszeit von zwei Stunden 25 pCt. in Trichloranthrachinon verwandelt, der Rest bestand aus unveränderter Säure. Bei 150° betrug die Ausbeute 50 pCt.; dagegen stieg sie bei fünf Minuten langem Erwärmen auf 200° bis auf 75 pCt. In letzterem Falle war keine unveränderte Säure mehr vorhanden; es hat sich aber etwas Sulfonsäure gebildet. Das Trichloranthrachinon wurde durch Auskochen mit einer Natriumcarbonatlösung und Krystallisiren aus Chloroform oder Alkohol gereinigt. Es bildet gelbe Krystalle, welche bei 185.5° schmelzen, sich leicht in Benzol und Chloroform, weniger reichlich in Aether und Eisessig und schwer in Alkohol lösen.

$C_{14}H_5O_2Cl_3$. Ber. Cl 34.12. Gef. Cl 34.40.

Nach den Versuchen von Kircher liefert dasjenige Tetrachloranthrachinon, dessen Chloratome alle in demselben Kern enthalten sind, beim Verschmelzen mit Alkalien nur Phtalsäure. Ebenso verhält sich obiges Trichloranthrachinon und auch dann, wenn die Temperatur möglichst niedrig gehalten wird. Das Schmelzen mit Aetznatron wurde in einem Metalltiegel vorgenommen, der in ein Oelbad eintauchte. Auch als die Temperatur des Oelbades auf 145—150° gehalten wurde, waren neben Phtalsäure nur äusserst geringe und nur durch die Färbung bemerkbare Spuren von Alizarin gebildet worden. Letzteres verdankt wohl seine Entstehung einer kleinen Menge von Dichlorbenzoylbenzoësäure. Aus 1.5 g Trichloranthrachinon wurden 0.7 g Phtalsäure erhalten; theoretisch hätten sich 0.79 g bilden können.

Genf, Universitätslaboratorium.

326. A. Gutbier: Studien über das Tellur.

[I. (vorläufige) Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. Juni 1901.)

In dem mir eben zugestellten Hefte der Berichte finde ich einen Vortrag des Hrn. F. Mylius »über Tellursäure und Allotellursäure« angekündigt. Da ich mich schon seit langer Zeit mit dem Studium des Tellurs und seiner Verbindungen beschäftige und namentlich auch die jetzt durch Staudenmaier's[1]) bequeme Methode so leicht zugänglich gewordene Tellursäure mit in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen habe, sehe ich mich genöthigt, noch bevor die Arbeit des Hrn. Mylius im Druck erschienen ist, im Folgenden kurz die Resultate meiner Arbeit, soweit sie die Tellursäure betrifft, zu skizziren, um mir mein Recht zu wahren und, da ich nicht weiss, in wie weit sich die Arbeit des Hrn. Mylius mit der meinigen deckt, mir ein ruhiges Fortarbeiten in meinem Sinne zu sichern.

Die Arbeit wird in der nächsten Zeit zusammengefasst ausführlich publicirt werden, und ich möchte hier nur kurz die Resultate, die ich betreffs der Tellursäure erhielt, niederlegen.

1. Die Tellursäure, $H_2TeO_4 + 2H_2O$, krystallisirt nicht, wie bisher angenommen wurde, in monoklinen, sondern in Krystallen, die dem hexagonal-rhomboidischen System angehören; daneben besteht auch noch eine reguläre Modification.

2. Wie aus meinen Leitfähigkeitsbestimmungen hervorgeht, ist die Tellursäure eine äusserst schwache Säure und in Lösung nur wenig dissociirt. Ihrem Säurecharakter nach steht sie mit Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoffsäure auf gleicher Stufe.

3. Die Tellursäure lässt sich unter Benutzung eines Indicators nicht titriren.

4. Aus den Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung, sowie aus dem sonstigen Verhalten der Tellursäure, namentlich beim Erhitzen, geht hervor, dass ihr nicht die Formel $H_2TeO_4 + 2H_2O$, sondern die Formel H_6TeO_6 zukommt, d. h. dass die beiden Moleküle Wasser nicht als Krystall- sondern als Constitutions-Wasser zu betrachten sind.

5. Die Tellursäure ist ebensowenig als die tellurige Säure befähigt, Ester zu bilden.

6. Die tellurige und Tellur-Säure, sowie deren Salze werden in neutraler, saurer und alkalischer Lösung durch Hydrazinhydrat und dessen Salze quantitativ zu Tellur reducirt.

7. Das Kaliumtellurat existirt in 2 verschiedenen Modificationen, und zwar a) als $K_2TeO_4 + 5H_2O$ und b) als $K_2TeO_4 + 2H_2O$,

[1]) Zeitschr. für anorgan. Chem. 10, 192.

welch' Letztere, wie ein Controllversuch von Retgers ergab, wirklich mit Kaliumosmiat ($K_2OsO_4 + 2H_2O$) isomorphe Mischkrystalle bildet.

8. Die von Oppenheim[1]) beschriebenen Doppelsalze von Tellursäure mit Silber- und Blei-Nitrat existiren nicht.

9. Die Salze der Tellursäure mit den Erden sind in krystallisirtem Zustande nicht zu erhalten.

10. Die Salze der Tellursäure werden durch Schmelzen in Salze der tellurigen Säure übergeführt.

11. Das Ammoniumsalz der Tellursäure bietet die Möglichkeit, qualitativ Natrium neben Kalium zu erkennen.

12. Die Tellursäure verbindet sich mit Anilin, wirkt dagegen auf Diamine oxydirend ein.

Mit der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Tellursäure in saurer und alkalischer Lösung bin ich noch beschäftigt, ebenso mit einer krystallographischen Untersuchung sämmtlicher Tellurverbindungen.

Ich bitte die Herren Fachgenossen, mir das Gebiet des Tellurs noch auf einige Zeit überlassen zu wollen.

München, Juni 1901. Anorganisch-chemisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule.

---

327. Walther Dilthey: Trockne Destillation fettsaurer Salze.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität von Chicago.]

(Eingegangen am 24. Juni 1901.)

Seit mehreren Jahren werden im hiesigen Laboratorium von J. U. Nef die Producte der Destillation fettsaurer Salze untersucht. Hr. Professor Nef hat mich mit der Untersuchung des isovaleriansauren Calciums beauftragt, deren vorläufige Resultate ich kurz wiedergebe.

Die Angaben in der Litteratur über Valeral, Valeraldehyd und Valeron, erhalten bei der Destillation des Calciumisovalerianats, weichen sehr von einander ab. Nach E. Schmidt[2]) siedet Valeraldehyd bei 97—98°, Valeron bei 180—181°. Nach Chancel[3]) siedet Valeral bei 110°. Würtz[4]) findet denselben Sdp. (108—110°). Ebersbach[5]) giebt für Valeralaldehyd 97°, für Valeral 100—110° und für Valeron 164—166° an. Die neuesten Untersuchungen

[1]) Journ. für prakt. Chem. 71, 270 ff.
[2]) Diese Berichte 5, 597 [1872]. [3]) Ann. d. Chem. 60, 318.
[4]) Ann. d. Chem. 134, 301. [5]) Ann. d. Chem. 106, 264.

Nef's[1]) bestätigen diesen Siedepunkt für Valeron (Diisobutylketon). Valeral (Iso-Valeraldehyd) siedet bei 92°, bildet jedoch ein bei 82° siedendes Hydrat, dem das Wasser nur sehr schwer entzogen werden kann. Chancel[2]) bemerkte zuerst die Bildung brennbarer Gase. Auf Letztere wurde in dieser Untersuchung besonders Werth gelegt, da sie geeignet sind, Aufklärung über die Entstehung der Ketone zu geben. Das Gasgemisch besteht vorwiegend aus Butylenen (hauptsächlich Isobutylen), deutlich nachweisbaren Mengen Propylen und wenig Aethylen, ferner aus Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan und Aethan. Die flüssigen Reactionsproducte enthalten hauptsächlich Valeral, Methylisobutylketon, ein Keton $C_7H_{14}O$, vielleicht ein in der Isobutylgruppe methylirtes Methylisobutylketon, Valeron, ein mit Valeron isomeres Keton und schliesslich beträchtliche Quantitäten höherer Ketone, die wohl durch Einwirkung der Olefine auf die niedrigeren Ketone entstanden sind. Das Reactionsproduct ist daher sehr complicirt; es wird im hiesigen Laboratorium eine ausgedehnte weitere Untersuchung desselben vorgenommen. Der ungesättigte Aldehyd $C_{18}H_{18}O$ = α-Isopropyl-β-Isobutylacroleïn, der oft als Begleiter des Valerals beobachtet und dessen Natur von Kohn[3]) festgestellt wurde, konnte nicht aufgefunden werden, obwohl eine Methode ausgearbeitet wurde, die ihn leicht in einem Ketongemisch erkennen lässt. Zur Trennung und Charakterisirung hat das nach der schönen Methode von Thiele so bequem zu erhaltende Semicarbazid vorzügliche Dienste geleistet. Mit Hülfe dieses Reagens wurde es auch möglich, in dem von Williamson[4]) erhaltenen Destillationsproduct von Kaliumisovalerianat und Natriumacetat das Methylisobutylketon nachzuweisen, obwohl dasselbe keineswegs ausschliesslich entsteht.

Experimentelles.

Destillation von Calciumisovalerianat zur annähernd quantitativen Bestimmung der verschiedenen Producte.

100 g Kahlbaum'schen Calciumisovalerianats wurden mittels eines Metallbades aus einem starkwandigen Destillirkolben in mässigem Tempo destillirt. Die flüssigen Producte sammelten sich in einer Bunsen'schen Waschflasche. Die Gase passirten nach Waschung mit starker Kalilauge 50 ccm in 3 Röhren vertheilte und auf 0° abgekühlte, concentrirte Schwefelsäure, dann 80 g Brom und wurden schliesslich, nachdem die Luft verdrängt war, in einem Gasometer aufgefangen.

[1]) Dieselben sind dem Verlag der Ann. d. Chem. zur Veröffentlichung zugesandt.

[2]) A. a. O. [3]) Monatsh. f. Chem. 17, 126. [4]) Ann. d. Chem. 81, 86.

Der Apparat war luftdicht. Die Zersetzung der Salze begann bei ca. 400° und war schätzungsweise bei 600° zu Ende. Ausbeute an Keton-Aldehyd-Gemisch 30 g. Nach mehrtägigem Stehen hatten sich aus der Schwefelsäure die Butylene als farbloses, nach Petroleum riechendes Oel abgeschieden. Erhalten 8 ccm = 6½ g. Wahrscheinlich enthalten dieselben auch geringe Mengen höherer Olefine, deren Entstehung man sich durch Methylirung vorstellen muss. Die Schwefelsäure wurde dann in Eiswasser gegossen, die Flüssigkeit von weiter ausgeschiedenen Butylenen getrennt und zweimal aus einem Oelbade destillirt. Mit Pottasche konnte dann ½ ccm Isopropylalkohol abgeschieden werden. In den Bromvorlagen hatten sich nur 5½ g Olefinbromide gesammelt, die dem Siedepunkt nach (128—141°) aus Propylenbromid und wenig Aethylenbromid bestanden. Propylen wird zwar nach Nef, wenn rein, von concentrirter Schwefelsäure bei 0° nahezu vollständig absorbirt; wenn es mit viel anderen Gasen gemischt ist, wird die Absorption jedoch, wie man sieht, unvollständig. Die Menge der gasförmigen übrigen Producte betrug ca. 5 L. Zur Analyse derselben wurde das Kohlenoxyd mit alkalischer Kupferoxydulsalzlösung, Wasserstoff durch Ueberleiten über erhitztes Palladium, und Methan und Aethan durch Explosion mit Sauerstoff und Luft bestimmt. Das Gas enthält: 23.0 pCt. Kohlenoxyd, 23.4 pCt. Wasserstoff, 32.97 pCt. Methan, 20.61 pCt. Aethan. Obgleich sich die Zusammensetzung des Gasgemisches mit den Destillationsbedingungen ändert, geben diese Zahlen doch einen Ueberblick über die Mengenverhältnisse der gebildeten Gase.

Zur genaueren Bestimmung der Ketone und Butylene wurde die Destillation des Salzes in grösserem Maassstabe wiederholt, nur fiel diesmal die Schwefelsäure weg und die gesammten Gase passirten Bromröhren. Aus 900 g valeriansaurem Calcium wurden erhalten 287 g Keton- und Aldehyd-Gemisch, 323 g trockne Olefinbromide.

Die Letztgenannten wurden wiederholt im Vacuum fractionirt und siedeten von 35—130° bei 18 mm Druck, 30 g Harz zurücklassend. Bei weitem der grösste Theil (von 280 g: 204 g) ging zwischen 40° und 51° (18 mm) über, worauf das Quecksilber rasch auf 100° stieg. Mit wenig Mühe konnten aus den höher siedenden Producten 15 g bei bei 101—102° (18 mm) und 8 g bei 118—120° (18 mm) isolirt werden, die sich der Analyse nach als isomere Tribrombutane herausstellten.

101—102°: 0.173 g Sbst.: 0.3304 g AgBr.

$C_4H_7Br_3$. Ber. Br 81.36. Gef. Br 81.27.

118—120°: 0.1918 g Sbst.: 0.3659 g AgBr.

$C_4H_7Br_3$. Ber. Br 81.36. Gef. Br 81.18.

Hier liegen wohl die beiden Tribromisobutane vor, die häufig beobachtet werden, wenn Brom auf Isobutylen einwirkt[1]). Die Bildung derselben muss gleichzeitig mit der Bildung von Isobutylendibromid stattfinden, denn Letzteres wird von Brom, selbst im Rohr bei 150° zwei Stunden erhitzt, nicht angegriffen. Beide Tribromide wurden längere Zeit und im Rohr der Einwirkung von Brom ausgesetzt, doch konnte kein Tetrabromid erhalten werden.

Die von 40—51° (18 mm) siedenden Bromide, deren Siedepunkte bei gewöhnlichem Druck (nicht ohne Zersetzung) 137—153° waren, konnten nicht in engere Grenzen gebracht werden. 60 g derselben (Sdp. 140—142° bei gew. Druck) wurden daher mit 1½ Mol.-Gew. alkoholischem Kali (4 Theile Alkohol auf 1 Theil Kali) in der Kälte behandelt. Die Reaction war schnell beendet, und durch Abscheiden mit Wasser wurden 27 g Monobromüre erhalten. Letztere siedeten, mit Glinsky-Apparat destillirt, von 27—93° (meist 88—92°). 8 g von 27—80° siedendes Product wurde zum Nachweis des Propylens mit 1½ Mol.-Gew. alkoholischem Kali 8 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen zeigte sich starker Druck. Die Gase, quantitativ in ammoniakalische Silberlösung geleitet, verursachten in derselben einen grauweissen Niederschlag, der nach Waschen mit Alkohol und Aether und Trocknen auf Schlag nicht explodirte und, auf dem Platinblech erhitzt, ohne Knall verpuffte. Acetylensilber war daher, in grösserer Menge wenigstens, nicht zugegen. Das Silbersalz, 3 g, wurde mit 3 Mol.-Gew. Jod in ätherischer Lösung unter Rückfluss eine Stunde erhitzt. Nach Entfernung des überschüssigen Jods und Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein gelber Rückstand, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether alle Eigenschaften des Jodallylendijodids[2]), $CH_3.CJ:CJ_2$, zeigte. Im braunen Exsiccator hält sich die Substanz monatelang unverändert. Ausbeute 4½ g.

0.1626 g Sbst.: 0.2739 g AgJ.

$C_3H_3J_3$. Ber. J 90.71. Gef. J 91.02.

Aus der Fraction von 80—93° = 19 g, konnten nach wiederholtem Destilliren 12 g eines von 91—93° siedenden Productes erhalten werden, welches von alkoholischem Kali im Rohr bei 100° nicht verändert wurde, daher wohl reines Bromisocrotyl, $(CH_3)_2C:CHBr$, war.

0.1482 g Sbst.: 0.2054 g AgBr.

C_4H_7Br. Ber. Br 59.26. Gef. Br 58.98.

In der Fraction 140—142° der Dibromide war also, neben Propylenbromid, hauptsächlich Isobutylenbromid vorhanden.

---

[1]) Vergl. Norton und Williams, Am. 9, 87.

[2]) Vergl. Nef, Ann. d. Chem. 308, 310. Liebermann, Ann. d. Chem. 135, 273.

Der Rest der Dibromide (Sdp. 42—49° bei 18 mm Druck) = 120 g wurde nun derselben Behandlung mit alkoholischem Kali unterworfen und 54 g von 30—96° siedende Monobromüre erhalten, von welchen 38 g bei 84—96° übergingen. 8 g der Letztgenannten wurden mit 1½ Mol.-Gew. alkoholischem Kali im Rohr 8 Stdn. auf 100° erhitzt. Das Rohr wurde, wie vorher, mit ammoniakalische Silberlösung enthaltenden Röhren und hiernach mit einer U-Röhre verbunden, welche durch Eiskochsalz auf —10° abgekühlt war. Dann wurde geöffnet; die nur in geringer Menge ausströmenden Gase gaben in der Lösung nur Spuren eines gelben Niederschlages, aber, wenn auch wenig, condensirte Flüssigkeit in der Vorlage. Das durch Wasser aus dem Rückstande abgeschiedene Oel wurde als unverändertes Bromisocrotyl identificirt (Sdp. 90—92°). In der Fraction 142—154° der Dibromide war also neben wenig Pseudobutylen- ebenfalls hauptsächlich Isobutylen-Dibromid vorhanden.

25 g der vorher genannten, von 84—96° siedenden Olefinmonobromüre wurden nun durch abwechselnde Addition von Brom und Abspalten von Bromwasserstoff in 26 g Tetrabrombutane verwandelt, von denen ein Theil bei 220°, der andere bei 237° schmolz. Das Product war also ein Gemisch von Tetrabrompseudobutan und Tetrabromisobutan.

Analyse der Mischung beider:

0.1626 g Sbst.: 0.3281 g AgBr.

$C_4H_6Br_4$. Ber. Br 85.56. Gef. Br 85.85.

Die letztgenannte Verbindung, $(CH_3)_2CBr.CBr_3$, welche nach Caventou[1]), Norton und Williams[2]) bei 205° schmelzen soll, wurde aus Kahlbaum'schen Isobutylendibromid dargestellt und ihr Schmelzpunkt bei 217° gefunden. Als Schmelzpunkt des Tetrabrompseudobutans, $CH_3.CBr_2.CBr_2.CH_3$, geben Faworsky[3]) 230°, Wislicenus und Schmidt[4]) 243° an.

Das trockne Keton- und Aldehyd-Gemisch (= 280 g) wurde einer sehr sorgfältigen, theils mit Glinsky-Apparat, theils im Vacuum ausgeführten, fractionirten Destillation unterworfen. Das Sieden begann unter gewöhnlichem Druck bei 60° und war bei 165° (16 mm) beendet; 20 g Harz blieben zurück. Innerhalb etwa 200° ging also das Gemisch über, keinen Zweifel darüber lassend, dass man es nicht ausschliesslich mit Valeral und Valeron zu thun habe. Eine grössere Anhäufung konnte zwischen 90—100°, 115—125°, 135—145° und 160—170° beobachtet werden, doch zeigte es sich bald, dass durch Destillation eine Trennung unmöglich war. Auch die Behandlung mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin hatte keinen Erfolg, da die

[1]) Ann. d. Chem. 127, 96. [2]) a. a. O.

[3]) Journ. für prakt. Chem. [2] 42, 144. [4]) Ann. d. Chem. 313, 225.

Reactionsproducte meist ölig waren. Das von 60—80° Uebergehende, wahrscheinlich Isobutyraldehyd, war so wenig, dass es zur Untersuchung nicht reichte. Zunächst wurde nun das Valeral durch Ueberführung in Valeraldol[1]) auf folgende Weise entfernt: 78 g von 80—132° siedendes Destillationsproduct wurden während ½ Std. nach und nach mit 6 g pulverisirtem Aetzkali versetzt. Die anfangs eintretende milchige Trübung verschwand bald, und die Flüssigkeit nahm eine zähe Beschaffenheit an. Dann wurde in Eiswasser gegossen und dadurch das Oel abgeschieden, von welchem nach dem Trocknen über Chlorcalcium alles bei 100° (40 mm) Uebergehende abdestillirt wurde. Dies waren sämmtliche unveränderten Ketone, neben wenig nicht angegriffenem Valeral. Der Rückstand (= 27 g) war Valeraldol. Da dasselbe die Eigenschaft hat, beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck grösstentheils wieder in Valeral überzugehen, wurden 20 g bei 90—95° siedendes Valeral zurückerhalten, welches, mit concentrirter, wässriger Ammoniaklösung geschüttelt, bald die seidenglänzenden Nädelchen des Isovaleraldehydammoniaks vom Schmp. 54—56° abschied. Die unveränderten Ketone (= 28 g) siedeten zum grössten Theil von 114—124°, hiervon 8 g bei 115—118°, jedoch auch dieses war noch nicht rein, wie die Behandlung mit Semicarbazid zeigte. 3 g dieser Fraction wurden nämlich mit 1½ Mol.-Gew. Semicarbazidchlorhydrat und der zur Neutralisation nöthigen Menge verdünnter, wässriger Sodalösung versetzt und geschüttelt. Bald begann das Keton, fest zu werden, und nach 24-stündigem Stehen konnten 2.5 g Semicarbazon abfiltrirt werden. Dasselbe stellte jedoch ein Gemisch vor, und zwar konnten nach sehr häufigem Umkrystallisiren aus Aether ein bei 123° und ein bei 128—129° schmelzendes Semicarbazon erhalten werden[2]). Das Letztgenannte, obgleich noch kein reines Product, widerstand jedoch weiteren Reinigungsversuchen wegen der ausserordentlich ähnlichen physikalischen Eigenschaften (gleiche Löslichkeit und Krystallform) beider Semicarbazone. Es bestand jedoch zum grössten Theil aus Methylisobutylketon-Semicarbazon (Schmp. 129—130°), wie ein Vergleich mit diesem (weiter unten beschrieben) lehrte.

Analyse des bei 128—129° schmelzenden Semicarbazons:

0.1332 g Sbst.: 29.7 ccm N (15°, 752 mm).

$C_7H_{15}N_3O$. Ber. N 26.75. Gef. N 25.84.

---

[1]) Kohn, Monatsh. 18, 189.

[2]) Da die Schmelzpunkte der Semicarbazone je nach dem Erhitzen verschieden beobachtet werden, ist zu bemerken, dass die hier angegebenen Schmelzpunkte bei mässig raschem Erhitzen gefunden wurden. Wenn von gleichen oder verschiedenen Schmelzpunkten die Rede ist, sind dieselben immer bei gleichzeitigem Erhitzen der Substanzen an demselben Thermometer constatirt worden.

Nach nochmaliger Reinigung:

0.1008 g Sbst.: 23 ccm N (16°, 747 mm).

$C_7H_{15}N_3O$. Ber. N 26.75. Gef. N 26.21.

Das erstgenannte, bei 123° schmelzende Semicarbazon wurde mit dem sogleich zu Beschreibenden identisch gefunden. Beide Semicarbazone sind leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwerer löslich in Wasser und krystallisiren aus Aether in langen, flachen, anscheinend tetragonalen Prismen.

7 g einer Fraction von 134—142° wurden in derselben Weise, wie vorher, in das Semicarbazon verwandelt. Auch hier begann die Semicarbazonbildung beim Schütteln in der Kälte. Nach sehr häufigem Umkrystallisiren wurde ein bei 123° schmelzendes Semicarbazon erhalten, welches sich mit dem vorher beschriebenen als identisch erwies, da eine innige Mischung beider zu gleicher Zeit mit den reinen Producten schmolz. Das bei 123° schmelzende Semicarbazon gehört weder dem Dipropyl- noch dem Aethyl-isobutyl-Keton an, deren Semicarbazone weiter unten erwähnt sind, und ist daher wohl ein in der Isobutylgruppe methylirtes Ketonsemicarbazon, dessen Constitution die weitere Untersuchung aufklären muss.

0.1754 g Sbst.: 39.0 ccm N (20.5°, 744 mm).

$C_8H_{17}N_3O$. Ber. N 24.56. Gef. N 24.83.

5 g Keton vom Sdp. 145—155° wurden mit Semicarbazidchlorhydrat und Sodalösung versetzt und, da in der Kälte keine Reaction eintrat, soviel Alkohol und Wasser zugegeben als zu vollständiger Mischung und klarer Lösung nöthig war. Nach mehrtägigem Stehen begann die Abscheidung von weissen, büschelförmig angeordneten Nadeln. Dieselben wurden fractionirt, abfiltrirt und so zwei, bei 106—107° und bei 108—109° schmelzende Semicarbazone erhalten. (Eine Mischung beider schmolz bei 95°.) Das Letztgenannte war leicht, das andere schwerer löslich in Aether, beide waren unlöslich in kaltem Wasser und konnten durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser in weissen Nadeln erhalten werden. Das von 108—109° schmelzende Semicarbazon wurde mit dem von Nef dargestellten Semicarbazon des Valerons als identisch gefunden. Das Andere stellte ein Isomeres des Valeronsemicarbazons vor; es war identisch mit einem sogleich zu beschreibenden Product.

5 g bei 160—165° siedendes Keton wurde derselben Behandlung mit Semicarbazid unterworfen und schliesslich dieselben Producte erhalten, also ein bei 106—107° und ein bei 108—109° schmelzendes Semicarbazon. Die Analyse des Erstgenannten weist auf ein Isomeres des Valeronsemicarbazons hin.

0.1178 g Sbst.: 22.1 ccm N (18.5°, 752 mm).

$C_{10}H_{21}N_3O$. Ber. N 21.11. Gef. N 21.37.

Analyse des Valeronsemicarbazons: 0.1020 g Sbst.: 0.2248 g CO_2, 0.0980 g H_2O. — 0.1245 g Sbst.: 23.7 ccm N (16°, 742 mm).

$C_{10}H_{21}N_3O$. Ber. C 60.30, H 10.55, N 21.11.
Gef. » 60.11, » 10.67, » 21.66.

Zur Erkennung etwa vorhandenen Aldehyds $C_{10}H_{18}O$ wurde die Ketonfraction von 170—180° = 21 g mit Kalikalk, wie weiter unten beschrieben, auf 180—190° erhitzt. Ein grosser Theil der Ketone verharzte hierbei, Säuren bildeten sich spurenweise und nur 7 g, bei 168—171° siedend, konnten zurück erhalten werden. Die Behandlung mit Semicarbazid zeigte, dass auch in dieser Fraction Valeron vorhanden war, denn es wurde das dem Letzteren entsprechende Semicarbazon mit leichter Mühe in weissen Nädelchen (Schmp. 108—109°) erhalten.

0.1134 g Sbst.: 0.249 g CO_2, 0.11 g H_2O.

$C_{10}H_{21}N_3O$. Ber. C 60.30, H 10.55.
Gef. » 59.89, » 10.78.

Die von 180—260° (gew. Druck) siedenden Ketone wurden ebenfalls mit Kalikalk gereinigt, ohne dass ein besser siedendes Product erhalten werden konnte. Bemerkenswerth ist, dass Valeron sich also in der Fraction von 145—180°, also innerhalb 35° vorfand! Es wird durch Erhitzen mit Kalikalk nicht angegriffen.

Einige zum Vergleich dargestellte Ketonsemicarbazone seien hier noch angeführt. Zur Darstellung derselben kann man bei den niedrigeren Homologen einfach das Keton mit, durch Soda neutralisirtem, Semicarbazid in wässriger Lösung schütteln, wobei das Oel bald fest zu werden beginnt. Durch gelindes Erwärmen kann man die Reaction beschleunigen. Diese Semicarbazone sind ziemlich beständig, zeigen grosse Krystallisationsfähigkeit und können aus fast allen Lösungsmitteln umkrystallisirt werden. Säuren spalten sie sofort. Es wurden so dargestellt:

Methyläthylketon-Semicarbazon [1]).

Aus Ligroïn-Benzol schöne, oft centimeterlange, farblose Nadeln, die bei 135—136° schmelzen.

Diäthylketon-Semicarbazon.

Aus Benzol farblose, feine Nadeln, die bei 139° zu einem klaren Glase schmelzen.

0.1408 g Sbst.: 37.4 ccm N (22.5°, 746 mm).

$C_6H_{13}N_3O$. Ber. N 29.37. Gef. N 29.46.

Die Semicarbazone müssen mit grosser Vorsicht verbrannt werden, da bei schnellem Erhitzen die Verbrennung leicht unvollständig ist; konnte doch einmal über 1 pCt. ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch rauchende Schwefelsäure dem Stickstoff entzogen werden.

[1]) Vergl. Scholtz, Berichte 29, 611 [1896].

Die Beständigkeit der Semicarbazone der höheren Ketone nimmt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab. Sie vertragen kein Erhitzen, sodass man gezwungen ist, ihre Bildung in der Kälte abzuwarten, hierbei muss man, nach Neutralisation mit Sodalösung, nach und nach soviel Alkohol und Wasser zusetzen, als zur vollständigen Lösung nöthig ist. Die Reaction ist manchmal erst nach Wochen beendet. Als Reinigungsmittel eignen sich Aether oder Alkohol, in welch' Letztgenanntem alle leicht löslich sind und aus welchem sie durch Ausfällen mit Wasser in schönen Krystallen erhalten werden.

So wurden dargestellt:

Dipropylketon-Semicarbazon.

Feine verfilzte Nädelchen aus Benzol, löslich in heissem Wasser. Schmp. 133°.

Aethylisobutylketon-Semicarbazon.

Aus Alkohol mit Wasser ausgefällt, in farblosen, glänzenden Blättchen erhalten, die bei 143° schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die bisher genannten Ketone waren von Kahlbaum bezogen.

Methylisobutylketon-Semicarbazon.

Das Keton wurde durch Spaltung des Isopropylacetessigesters mit Barythydrat und Wasser in guter Ausbeute und Reinheit erhalten; es siedete bei 114—116°. Das Semicarbazon krystallisirt aus Aether in schönen, anscheinend tetragonalen Prismen und schmilzt bei 129—130°.

Das Methylisobutylketon wurde ferner in dem Destillationsproduct von Kaliumisovalerianat + Natriumacetat nach Williamson[1]) nachgewiesen, obwohl es hierbei keineswegs ausschliesslich entsteht. 135 g eines innigen Gemisches gleicher Moleküle valeriansauren Kaliums und Natriumacetats wurden unter Anwendung des oben beschriebenen Apparates der Destillation unterworfen. Die Reaction begann bei ca. 250° und war schätzungsweise bei 550° zu Ende; Dauer 5 Stdn. Erhalten: 20 g Ketongemisch, 11 g Butylene, 1 g Isopropylalkohol, 4 g von 128—141° siedende Dibromide, ca. 12 L Gas, bestehend aus 27.4 pCt. Kohlenoxyd, 34.6 pCt. Wasserstoff, 37.8 pCt. Methan. Das Gas brennt mit leuchtender Flamme. Wie man sieht, sind die Producte denen, welche bei der Destillation des reinen valeriansauren Calciums erhalten werden, ziemlich ähnlich.

Das Ketongemisch siedete von 50—145° zum grössten Theil zwischen 100—130°; jedoch nur 6 g konnten constant bei 114—118° siedend erhalten werden. Das Destillat bestand grösstentheils aus

[1]) Ann. d. Chem. 81, 86.

Methylisobutylketon, da sein Semicarbacidderivat alle Eigenschaften des Methylisobutylketonsemicarbazons zeigte. Schmp. 129°.

Ueber α-Isopropyl-β-Isobutylacroleïn.

Da die vorher erwähnte Oxydation dieses ungesättigten Aldehyds $C_{10}H_{18}O$, dem nach Kohn[1]) die folgende Constitution zukommt:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH.CH_2.CH:\underset{\displaystyle CHO}{\overset{\displaystyle |}{C}}.CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix},$$

und der durch Wasserabspaltung aus Valeraldol entsteht, für die Erkennung dieses Körpers von Werth werden kann, sei der Versuch hier kurz beschrieben. Der Aldehyd wurde von Hrn. Professor Nef liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt. 10 g desselben wurden mit einem pulverisirten Gemisch von 20 g Aetzkali und 20 g Kalk kurze Zeit am Rückflusskühler auf 190° erhitzt. Bald hörte das Sieden des Aldehyds auf und war die Wasserstoffentwickelung beendet. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen und wenig unveränderter Aldehyd mit Aether entfernt. Darauf wurde mit Salzsäure angesäuert und das ausgeschiedene Oel mit Aether extrahirt. Der grösste Theil desselben, 7 g, siedete bei 135° (bei 11 mm). Die so erhaltene Säure ist identisch mit der von Hell und Gäss[2]), Hell und Schoop[3]), sowie von Kohn[4]) durch Oxydation des Aldehyds an der Luft oder mit Chromsäure erhaltenen α-Isopropyl-β-Isobutylacrylsäure. Von Isobuttersäure und Isovaleriansäure konnten nur Spuren bemerkt werden.

Da von genanntem Aldehyd bisher kein analysirbares krystallinisches Derivat erhalten worden ist, wurde derselbe der Einwirkung von Semicarbazid ausgesetzt. Wie mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagirte derselbe auch hiermit leicht, doch alle Versuche, das Semicarbazon krystallinisch zu erhalten, scheiterten. Bessere Resultate wurden mit Amidoguanidin erzielt, dessen Reactionsproducte mit Aldehyden und Ketonen noch basische Eigenschaften besitzen.

1 Mol.-Gew. des Aldehyds $C_{10}H_{18}O$ wurde mit 1 Mol.-Gew. mit Sodalösung neutralisirtem Amidoguanidinchlorhydrat lange Zeit stehen gelassen. Nach Beendigung der Reaction wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit einer kalt gesättigten Pikrinsäurelösung geschüttelt. Die nachdem Verdunsten des Aethers vollständig abgeschiedenen gelben Flocken wurden nach gründlichem Waschen mit Aether aus Alkohol umkrystallisirt und in kleinen, gelben Nädelchen erhalten. Säuren spalten dieselben beim Erwärmen.

---

[1]) a. a. O. [2]) Diese Berichte 8, 369 [1875].
[3]) Diese Berichte 12, 193 [1879]. [4]) a. a. O.

0.0952 g Sbst.: 0.1624 g CO_2, 0.0503 g H_2O.

$C_{17}H_{25}N_7O_7$. Ber. C 46.47. H 5.7.

Gef. » 46.52, » 5.87.

Schliesslich nehme ich mit Freuden die Gelegenheit wahr, Hrn. Professor Nef für freundliche Ueberlassung des Arbeitsgebietes und die bereitwillige Unterstützung, die er mir immer hat angedeihen lassen, meinen besten Dank auszusprechen.

Chicago, 9. Juni 1901.

328. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen. LVIII. Umsetzung von Natriumphenolat mit den α-Bromfettsäurederivaten des Methyl- und Aethyl-Anilins.

[Mittheilung aus dem synthetischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 27. Juni 1901.)

Phenoxyacetmethylanilid, $C_6H_5.O.CH_2.CO.N(CH_3).C_6H_5$.

Als Ausgangsmaterialien dienten Chlor- und Brom-Acetmethylanilid, welche von Hrn. stud. A. Pessis aus Methylanilin (2 Mol.) dargestellt wurden, indem die Base a) 70 g, b) 42 g mit 400 ccm absolutem Aether vermischt und a) mit 40 g Chloracetylchlorid, b) mit 40 g Bromacetylbromid — in 200 ccm Aether gelöst — parthienweise versetzt wurde. Von den Halogenwasserstoffsalzen (Methylanilin-Chlorhydrat, Schmp. 120—121°, -Bromhydrat, Schmp. 98—99°) wurde abfiltrirt, das Filtrat mit verdünnter Essigsäure geschüttelt, geschieden, dann ebenso mit Wasser behandelt, schliesslich mit Natriumsulfat getrocknet und auf dem Wasserbade vom Aether befreit. Durch Umkrystallisiren des Rückstandes aus Ligroïn wurden die Verbindungen rein gewonnen.

Chloracetmethylanilid, $Cl.CH_2.CO.N(CH_3).C_6H_5$.

Prismatische Tafeln, Habitus rhomboëdrisch mit abgestumpften Ecken, Schmp. 48°. Schwer löslich in Wasser, kaltem Ligroïn, leicht löslich in heissem Ligroïn, Aether, verdünntem Alkohol, sehr leicht löslich in kaltem Benzol, Aceton, Chloroform, starkem Alkohol.

0.2809 g Sbst.: 14.25 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_9H_{10}ONCl$. Ber. Cl 19.34. Gef. Cl 19.31.

Bromacetmethylanilid, $Br.CH_2.CO.N(CH_3).C_6H_5$.

Grosse, farblose, prismatische Tafelaggregate, Schmp. 69°; Löslichkeit ähnlich der der vorigen Verbindung.

0.2500 g Sbst.: 10.9 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_9H_{10}ONBr$. Ber. Br 35.09. Gef. Br 35.00.

Umsetzungen. 4 g Chlorderivat und 2.73 g Natriumphenolat reagirten nach 6-stündigem Kochen in Toluol neutral: 96 pCt. Umsatz. 4 g Bromderivat und 2.084 g Phenolat: 99.5 pCt. Umsatz.

Das Toluol wurde aus dem Wasserbade im Vacuum abdestillirt, die Rückstände wurden aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisirt. Das Phenoxyacetmethylanilid stellt treppenförmig zusammengewachsene, rechtwinklige Tafeln dar, einer Pyramide mit rechteckiger Basis ähnelnd. Schmp. 94°. Der Körper ist in Wasser, Mineralsäuren und Essigsäure unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, ferner in heissem Ligroïn löslich.

0.1214 g Sbst.: 6.6 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N$. Ber. N 6.83. Gef. N 6.22.

α-Phenoxypropionylmethylanilid, $C_6H_5 . O . CH(CH_3) . CO . N(CH_3) . C_6H_5$.

Als Ausgangsmaterial benutzte Hr. stud. J. Bloch das früher beschriebene α-Brompropionylmethylanilid, von dem nachzutragen ist, dass es im Vacuum ganz ohne Zersetzung destillirt: Sdp. 164° (Bad = 195°, b = 20 mm; Thermometer ganz im Dampf). Das farblose Destillat erstarrte sofort und schmolz bei 45°. (Die krystallisirte Verbindung schmilzt bei 46°.)[1]) — 5 g dieses Körpers und 2.4 g Natriumphenolat ergaben, nachdem sie 6—7 Stunden in Toluol bis zu neutraler Reaction gekocht worden waren: 81 pCt. Umsatz. Nachdem aus dem Filtrat vom Bromnatrium ein Theil des Toluols abdestillirt war, schieden sich beim Stehen des Rückstandes Krystalle aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Ligroïn gereinigt wurden. Derbe, rhombische Tafeln, schwer löslich in kaltem Wasser, Ligroïn, Eisessig, löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff. Schmp. 57.5°. Im Vacuum destillirt die Verbindung quantitativ unzersetzt; Sdp. 206° (b = 18 mm; Bad: 228—230°, Thermometer bis 160° im Dampf). Das farblose Destillat erstarrte sofort und schmolz bei 57.5°.

0.0984 g Sbst.: 0.2706 g CO_2, 0.0585 g H_2O.

$C_{16}H_{17}O_2N$. Ber. C 75.29, H 6.67.
Gef. » 75.00, » 6.60.

α-Phenoxybutyrylmethylanilid, $C_6H_5 . O . CH(C_2H_5) . CO . N(CH_3) . C_6H_5$.

Hr. stud. S. Werschow verwendete als Ausgangsmaterial die unter 10 mm Druck zwischen 170—180° übergegangene ölige Fraction des Brombutyrylmethylanilids[2]). Sie enthielt, wie die Zersetzung einer Probe mit alkoholischem Kali und Titration nach Volhard ergab,

[1]) Diese Berichte 30, 3177 [1897]. [2]) l. c.

87.43 pCt. des für die reine Verbindung berechneten Broms. Dem entsprechend wurden auf 10 g dieses Oels 3.934 g Natriumphenolat genommen, die nach 5½—6-stündigem Kochen in Xylol neutrale Reaction und 83 pCt. Umsetzung ergaben. Das Xylol wurde im Vacuum abdestillirt und der Rückstand, der auch nach langem Stehen in strenger Kälte nicht krystallisirte, im Vacuum destillirt. Dabei ging er innerhalb weiter Grenzen über, ohne dass ein fester Siedepunkt beobachtet werden konnte. Eine unter 4 mm Druck zwischen 160—175° aufgefangene Hauptfraction ergab gleichwohl zur Formel $C_{17}H_{19}O_2N$ gut stimmende Zahlen:

0.1341 g Sbst.: 0.3723 g CO_2, 0.0844 g H_2O. — 0.2581 g Sbst.: 11 ccm N (19°, 764 mm). — 0.2861 g Sbst.: 13.56 ccm N (19°, 763.5 mm).

$C_{17}H_{19}O_2N$. Ber. C 75.83, H 7.06, N 5.20,
Gef. » 75.73, » 7.04, » 5.11, 5.40.

Das Analysenresultat und der Destillationsverlauf brachten mich auf die Vermuthung, dass hier ein Gemisch von Phenol und Crotonsäuremethylanilid vorliegen:

$$C_6H_5.OH + CH_3.CH{:}CH.CO.N(CH_3).C_6H_5 = C_{17}H_{19}O_2N.$$

Das normale Verkettungsproduct, das α-Phenoxybutyrylmethylanilid hätte doch höher als das zuvor beschriebene Propionylderivat (Sdp. 206° bei 18 mm Druck) sieden müssen. Die ausgesprochene Vermuthung erwies sich als richtig. Als 9 g des Xylolrückstandes rectificirt wurden, trat folgende Zersplitterung ein:

		Bad	mm	
I.	—150°	170—190°	18	3.8 g
II.	150—155°	200°	18	2.0 »
III.	155—165°	200°	17	1.25 »
IV.	165—180°	220°	18	1.0 »
V.	180°	225°	18	0.5 »

Die erste Fraction ergab rectificirt bei 18 mm Druck: 1 g von 95—110° (als Phenol erkannt); 1 g von 110—130°; 1 g Rückstand. Dass die Spaltung nicht etwa erst bei der Destillation eintrat, sondern schon die Xylollösung die Spaltkörper enthielt, geht daraus hervor, dass das auf dem folgenden Wege von Hrn. stud. F. Mitt dargestellte α-Phenoxybutyrylmethylanilid sich im Vacuum unzersetzt destilliren liess.

α-Phenoxybutyrylchlorid, $C_6H_5.O.CH(C_2H_5).CO.Cl$.

30 g Phenoxybuttersäure und 34.63 g Phosphorpentachlorid reagirten schon beim Schütteln. Späterhin wurde im Oelbade erhitzt. Bei 85° trat Verflüssigung ein. Nachdem diese Temperatur 1 Stunde beibehalten worden war, wurde im Vacuum abdestillirt. Unter 38 mm Druck ging bei 55° Phosphoroxychlorid über. Dann stieg das Thermometer rasch. Zwischen 128—131° (Bad 160° gingen unter 38 mm

Druck 28.3 g Phenoxybutyrylchlorid (ber. 33.1 g) über. Das farblose Chlorid wird durch Wasser verhältnissmässig schwer zersetzt, zur Analyse wurde daher mit alkoholischem Kali gekocht.

1.04 g Sbst.: 52.25 ccm $n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{10}H_{11}OCl$. Ber. Cl 17.88. Gef. Cl 17.72.

Zur Umsetzung mit Methylanilin (6.74 g) wurde die Base mit Benzol verdünnt, ebenso das Säurechlorid (6.252 g mit 30 ccm Benzol). Als die Benzollösungen vermischt waren, trat nach 4—5 Secunden heftige Reaction unter Wärmeentwickelung ein, wobei sich Methylanilinchlorhydrat ausschied. Nachdem noch ½ Stunde gekocht worden war, wurde abfiltrirt und das nach dem Abdunsten des Benzols hinterbliebene, noch etwas chlorhaltige Oel bei 69 mm Druck rectificirt. Sowohl der Vorlauf 135—220°, als die Fractionen 220—245° enthielten Chlor, dagegen war die Fraction 245—248° chlorfrei und muss nach ihrem Stickstoffgehalt als das α-Phenoxybutyrylmethylanilid angesehen werden:

0.1900 g Sbst.: 9.0 ccm N (26°, 768 mm).

$C_{17}H_{19}O_2N$. Ber. N 5.20. Gef. N 5.30.

Der Körper blieb auch nach längerem Stehen in der Kälte ein zähflüssiges Oel, das sich allmählich röthlich färbte.

α-Phenoxyisobutyrylmethylanilid,
$C_6H_5.O.C(CH_3)_2.CO.N(CH_3).C_6H_5$,

konnte nicht auf dem soeben geschilderten Wege erhalten werden. Es trat zwar bei dem Zusammengiessen der Benzollösungen von Methylanilin (2 Mol.) und α-Phenoxyisobutyrylchlorid Erwärmung ein, aber es schied sich weder freiwillig noch nach zweistündigem Erwärmen im Wasserbade Methylanilinchlorhydrat aus. Nach dem Verdunsten des Benzols im Vacuum hinterblieb ein chlorhaltiges Oel, aus dem auch nach 10-tägigem Stehen im Eisschrank nichts auskrystallisirte. Das Oel wurde sodann unter 10 mm Druck rectificirt, wobei es von 135—210° überging. Die einzelnen Fractionen waren um so chlorreicher, je niedriger ihr Siedepunkt lag. In der relativ chlorärmsten (200—210° bei 10 mm, 190—210° bei 5 mm Druck) muss nach dem Folgenden der erwartete Körper enthalten sein. —

25 g α-Bromisobutyrylmethylanilid, Schmp. 45° (44°)[1] wurden mit 11.79 g Natriumphenolat und 100 ccm Toluol 11 Stdn. bis zum Eintritt neutraler Reaction gekocht. Das abfiltrirte Bromnatrium wurde in Wasser gelöst und nach Volhard titrirt: Umsetzung 90 pCt.

[1]) Diese Berichte 30, 3177 [1897].

Das dunkelbraun gefärbte Toluolfiltrat wurde mit Natronlauge geschüttelt und aus Letzterer das aufgenommene Phenol durch Ansäuern und Ausäthern isolirt: 7.2 g, ber. für folgende Gleichung 9.55 g:

$$C_6H_5.ONa + Br.C(CH_3)_2.CO.N(CH_3).C_6H_5 = NaBr + C_6H_5.OH + CH_2:C(CH_3).CO.N(CH_3).C_6H_5.$$

Es konnten mithin nur 2.35 g in die Verkettung eingetreten sein.

Dem entsprach auch das Fractionenbild, als der Rückstand der Toluollösung im Vacuum rectificirt wurde (Therm. bis 120° i. D.)

	mm	Bad	Sdp.	g	
I.	33	200—210°	155—160°	3.6	erstarte grösstentheils
II.	25	210—220°	154—160°	2.65	
III.	25	260°	160—180°	2.25	
IV.	24	270°	180—210°	3.55	blieb ölig
V.	24	275°	210—211°	5.6	

Nach den Analysenresultaten sind die aus den ersten Fractionen resultirenden Krystalle (Dicke prismatische Tafeln aus Ligroïn; Schmp. 57°; Sdp. 177° bei 33 mm Druck)

Methacrylsäuremethylanilid,
$CH_2:C(CH_3).CO.N(CH_3).C_6H_5$.

0.3357 g Sbst.: 0.9288 g CO_2, 0.2219 g H_2O. — 0.2220 g Sbst.: 15.5 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{11}H_{13}ON$. Ber. C 75.43, H 7.43, N 8.00.
Gef. » 75.48, » 7.40, » 8.06.

Die letzte Fraction dagegen, ein wasserklares, dickes Oel, die ebenso wie die vorige sich als bromfrei erwies, stellt den in untergeordneter Menge entstandenen normalen Verkettungskörper, das α-Phenoxyisobutyrylmethylanilid, dar (Sdp. 210—211° bei 24 mm Druck).

0.2600 g Sbst.: 0.7198 g CO_2, 0.1669 g H_2O. — 0.5274 g Sbst.: 23.8 ccm N (17.5°, 752 mm).

$C_{17}H_{19}O_2N$. Ber. C 75.83, H 7.06, N 5.20.
Gef. » 75.52, » 7.02, » 5.14.

α-Phenoxyisovalerylmethylanilid,
$C_6H_5.O.CH(i\text{-}C_3H_7).CO.N(CH_3).C_6H_5$,

konnte nicht erhalten werden. Als 8.6 g Natriumphenolat mit 20.0 g α-Bromisovalerylmethylanilid (Sdp. 186° bei 55 mm)[1] mit 50 ccm Toluol 7 Stdn. gekocht wurden, trat zwar neutrale Reaction ein und die Bestimmung des Bromnatrium ergab 81.1 pCt. Umsetzung, aber bei der Rectification des Toluolfiltrats stieg das Thermometer überhaupt nicht

[1] Vergl. diese Berichte 31, 3240 [1898].

bis 200°. Im Vorlauf bis 160° (b = 42 mm), der ein Drittel betrug, konnten mehrere Phenole nachgewiesen werden, die Mittelfraction 160—170° (b = 40 mm) betrug gleichfalls ein Drittel, während die letzte Fraction 170—180° bei 27 mm und der Rückstand je etwa ein Sechstel ausmachten. Die Rectification der beiden letzten, etwas bromhaltigen Fractionen ergab als Hauptantheil ein farbloses Oel vom Sdp. 166—168° bei 36 mm Druck (Therm. ganz i. D.), das zwar noch 0.96 pCt. Brom enthielt, der Analyse zu Folge aber als

Dimethacrylsäuremethylanilid, $(CH_3)_2C:CH.CO.N(CH_3).C_6H_5$

angesehen werden muss.

0.2356 g Sbst.: 0.6553 g CO_2, 0.1690 g H_2O. — 0.3410 g Sbst.: 21.6 ccm N (16°, 764 mm). — 0.2282 g Sbst.: 13.9 ccm N (20°, 768 mm).

$C_{12}H_{15}ON$. Ber. C 76.19, H 7.94, N 7.41.

Gef. » 75.88, » 8.03, » 7.42, 7.04.

Die Umsetzung von Phenolnatrium mit α-Brompropionylmethylanilid ergab nach einstündigem Kochen in Benzol 23.8 bezw. 24.5 pCt., mit α-Bromisobutyrylmethylanilid dagegen nur 1.27 pCt. Von der Bestimmung des *n*-Butyryl- und Isovaleryl-Derivates wurde abgesehen, da die betreffenden Bromkörper nicht krystallinisch erhalten werden konnten.

Die oben mitgetheilten Abweichungen von der normalen Verkettungsreaction liessen es nothwendig erscheinen, ein Vergleichsbild zu schaffen, um das Verhältniss von Phenoxykörper zum ungesättigten Derivat zu erkennen.

Zu diesem Behufe wählte ich die

Umsetzung des Phenolnatriums mit den Bromfettsäurederivaten des Aethylanilins.

Brompropionyläthylanilid[1]) wurde aus 49.9 g Brompropionylbromid und 55.9 g Aethylanilin, beide mit je 50 ccm Xylol verdünnt, dargestellt. Nach dem Zusammengiessen wurde noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbade digerirt, alsdann abgekühlt, vom Bromhydrat abfiltrirt und aus dem Filtrat das Xylol theilweise abdestillirt. Da ein Vorversuch, den Xylolrückstand im Vacuum zu destilliren, Zersetzung ergeben hatte, wurde in der Xylollösung das reactionsfähige Brom bestimmt (Kochen mit alkoholischem Kali und Titration nach Volhard). Gef. 16.6, bezw. 16.5 g. Da sich 18.5 g berechnen, so muss ein Theil des Brompropionylmethylanilids im Bromnatrium zurückgeblieben sein. Den 16.5 g Brom entsprachen 23.91 g Natriumphenolat, die mit der Xylollösung unter Zusatz von 50 ccm Xylol vier Stunden bis zu neutraler Reaction am Kühler im Oelbade gekocht wurden. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser übergossen,

[1]) Diese Berichte 30, 3180 [1897].

im Scheidetrichter mit überschüssiger wässriger Natronlauge [entsprechend 8 g Natriumhydroxyd, die nöthig wären, um alles Phenol (19.37 g) event. zu binden] geschüttelt und geschieden.

Die alkalische Schicht wurde mit Salpetersäure angesäuert, ausgeäthert und dann nach Volhard titrirt. Es ergaben sich 98.97 pCt. Umsetzung. Aus der Aetherlösung resultirten 2.93 g Phenol (Sdp. 170—185°).

Die Xylolschicht wurde im Vacuum im Wasserbade bis zu constantem Gewicht erhitzt. Es resultirten 50.78 g Rohöl. Es sind daher statt der berechneten 55.6 g in Summa 53.71 g erhalten worden. Die erste Destillation des Rohöles lieferte folgendes Bild:

	mm	Bad	Sdp.	g
I.	52	230°	170–180°	2.4
II.	49	230°	180—190°	2.7
III.	48	240—250°	190—220°	5.93
IV.	47	260°	220—230°	16.55
V.	38	freie Flamme	230—250°	20.20

Rückstand: 1.78 g. Verlust 1 22 g. Sdp. 236° bei 38 mm.

Die Rectification über freier Flamme ergab bei 17 mm Druck (Thermometer bis 60° im Dampf) aus 46.8 g: 1.3 g Rückstand, 0.39 g Verlust und folgende Fractionen:

140—150°:	1.08 g.	190—200°:	3.00 g.
150—160°:	1.32 »	200–210°:	2.01 »
160—170°:	1.25 »	210—220°:	4.01 »
170—180°:	1.44 »	220—230°:	17.75 »
180—190°:	1.95 »	230–240°:	11.30 »

Das Meiste ging von 224—225° (17 mm) als schwach gelbes Oel über. Dasselbe enthielt nur 0.75 pCt. Brom und ist der Analyse (I, II) zufolge als

α-Phenoxypropionyläthylanilid,
$C_6H_5.O.CH(CH_3).CO.N(C_2H_5).C_6H_5$,

anzusehen.

I. 0.2209 g Sbst.: 0.6117 g CO_2, 0.1433 g H_2O. — II. 0.3443 g Sbst.: 16.4 ccm N (15.5°, 762 mm). — III. 0.3027 g Sbst.: 14.1 ccm N (26°, 763 mm).

$C_{11}H_{19}O_2N$. Ber. C 75.83, H 7.06, N 5.20.
Gef. » I. 75.54, » 7.26, » II. 5.52, III. 5.19.

Nach längerem Stehen hatten sich in den oberhalb 210° aufgefangenen Fractionen farblose, dicke Krystalle abgeschieden, die in allen organischen Solventien sehr leicht, in Ligroïn weniger leicht löslich waren. Schmp. 47.5° (aus Ligroïn), rhombische Prismen (Analyse III).

Das Nebenproduct:

Acrylsäureäthylanilid, $CH_2:CH.CO.N(C_2H_5).C_6H_5$,

musste im Vorlauf sein. Die Fraction 150—160° (b = 17 mm), die noch 1.65 pCt. Brom enthielt, kam in ihren Analysenwerthen den für obige Formel berechneten recht nahe.

0.2167 g Sbst.: 0.6013 g CO_2, 0.1262 g H_2O. — 0.2179 g Sbst.: 14.0 ccm N (16°, 760 mm).

$C_{11}H_{13}ON$. Ber. C 75.42, H 7.42, N 8.00.
Gef. » 75.69, » 6.53, » 7.48.

Brombutyryläthylanilid[1]) wurde aus 55.86 g Aethylanilin und 53.1 g Brombutyrylbromid in Aether-Verdünnung dargestellt. Es entstanden 50 g Bromhydrat (ber. 46.63); 54.7 g Aetherrückstand (ber. 62.33). Die Brombestimmung im Letzteren ergab 29.71 pCt. (ber. 29.62).

52.27 g wurden mit 22.45 g Natriumphenolat und 50 ccm Xylol in 5—6 Stunden neutral gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte genau wie beim Propionylderivat. Umsetzung 96.33 pCt. Phenol: 6.2 g (Sdp. 170—185°). Rohöl: 39.2 g. Die Destillation des Letzteren verlief ohne Gasentwickelung und unter äusserst geringer Zersetzung (Metallbad, Therm. bis 60° i. D.):

	mm	Sdp.	g
I	27—23	156—162°	4.94
II	23—21	162—165°	3.1
III	21—17	165—210°	13.6
IV	17—16	210—220°	10.6
V	16	220—230°	5.35

Rückstand 1.99 g. Verlust 0.11 g.

Zum Vergleiche mit der Tabelle des Propionylderivates wurde eine zweite Menge Rohöl (30.25 g), die in derselben Weise erhalten worden war, von 10 zu 10° im Vacuum destillirt (b = 11—12 mm), Thermometer bis 60° i. D.

I.	140—150° 0.18 g	VII.	200—210° 3.13 g
II.	150—160° 1.92 g	VIII.	210—220° 8.85 g
III.	160—170° 5.55 g	IX.	220—225° 1.08 g
IV.	170—180° 3.90 g	Rückstand	0.8 g
V.	180—190° 2.80 g	Verlust	0.14 g
VI.	190—200° 1.90 g		

Die Fraction III, deren Hauptmenge bei 167—168° überging, enthielt zwar noch etwas Brom, muss aber ihrem Stickstoffgehalt nach als

Crotonsäureäthylanilid, $CH_3.CH:CH.CO.N(C_2H_5).C_6H_5$,

angesehen werden.

[1]) l. c.

0.3875 g Sbst.: 25.5 ccm N (26°, 769 mm).

$C_{12}H_{15}ON$. Ber. N 7.41. Gef. N 7.45.

Das normale Verkettungsproduct musste in den hochsiedenden Antheilen stecken. Diese enthielten alle noch etwas Brom. Trotz mehrfacher Rectification im Vacuum ist es nicht gelungen, das

Phenoxybutyryläthylanilid,
$C_6H_5.O.CH(C_2H_5).CO.N(C_2H_5).C_6H_5$,

rein darzustellen.

$C_{18}H_{21}O_2N$.	Ber.	C 76.32,	H 7.42,	N 4.94.
$C_{12}H_{15}ON$.	»	» 76.19,	» 7.94,	» 7.41.
199—200° (9 mm)	Gef.	» 77.04,	» 7.27,	» 6.89.
	»	» 77.22,	» 7.71,	» —
212° (12 mm)	»	—	—	» 6.57.
233° (36 mm)	»	—	—	» 7.69.

Bromisobutyryläthylanilid: 35 g (schöne Krystalle[1]) und 15.03 g Natriumphenolat reagirten, in 100 ccm Xylol gekocht, nach 4 Stunden neutral.

Umsetzung 96.51 pCt.; Phenol: 5.55 g (170 — 180°); Rückstand 25.48.

I. Destillation aus dem Metallbad:

	mm	Sdp.	g	
I.	29	158—163°	6.2	Rückstand: 1.01 g
II.	25	163—170°	4.2	Verlust: 1.24 g
III.	25—75	170—210°	7.05	
IV.	77	210—220°	1.35	
V.	54	238°	4.35	

Rectification zum Vergleich mit den Homologen: b = 20 mm; Thermometer bis 60° im Dampf; Zersetzung ganz unbedeutend; verwendet 22.8 g; Rückstand 0.35 g. Verlust 0.73 g.

130—140°	0.80 g	160—170°	8.30 g	190—200°	0.85 g
140—150°	1.32 g	170—180°	2.83 g	200—210°	0.60 g
150—160°	4.03 g	180—190°	1.61 g	210—213°	1.38 g

Es wurde nur ein Siedepunkt beobachtet: 161° bei 20 mm Druck. Diese Fraction (160—170°) enthält zwar noch 1.08 pCt. Brom, muss aber nach Siedepunkt und Analysenresultat als

Methacrylsäureäthylanilid, $CH_2:C(CH_3).CO.N(C_2H_5).C_6H_5$,

angesehen werden.

0.2503 g Sbst.: 0.6934 g CO_2, 0.1735 g H_2O. — 0.2842 g Sbst.: 17.3 ccm N (19°, 771 mm).

$C_{12}H_{15}ON$. Ber. C 76.19, H 7.94, N 7.41.
Gef. » 75.57, » 7.75, » 7.10.

50.8 g Bromisovalerylbromid und 50.38 g Aethylanilin lieferten nach dem Abfiltriren des Bromhydrates und Abdestilliren des Aethers

[1]) l. c.

ein Roböl mit 15.36 g reactionsfähigem Brom. Dementsprechend wurde das Roböl mit 22.26 g Natriumphenolat in Xylol gekocht. Nach vier Stunden war die Reaction neutral. Umsetzung 88.09 pCt. Phenol 11.3 g (170—185°). Roböl 34.4 g.

I. Destillation über freier Flamme. Thermometer bis 60° im Dampf. Rückstand 1.10 g, Verlust 1.45 g. Bei 125° traten Dämpfe auf.

	mm	Sdp.	g
I.	40	170—178°	3.5
II.	33	178—180°	14.2
III.	30	180—200°	11.35
IV.	28	200—220°	2.0
V.	28	220—225°	0.8

Sdp. 178° bei 33 mm.

Rectification zum Vergleich mit den Vorigen: Thermometer bis 30° im Dampf. b = 18—19 mm.

I.	140—150° 0.18 g	IV.	170—180° 4.70 g	VII.	200—210° 1.14 g
II.	150—160° 4.35 g	V.	180—190° 1.00 g		Rückstand . . 0.50 g
III.	160—170° 17.31 g	VI.	190—200° 1.50 g		Verlust . . . 0.21 g

Die Hauptfraction, deren Siedepunkt bei 165° (18 mm Druck) lag, enthielt noch ca. 3 pCt. Brom und besteht zu Folge der Analyse der Hauptsache nach aus dem

Dimethacrylsäureäthylanilid, $(CH_3)_2C{:}CH.CO.N(C_2H_5).C_6H_5$.

0.2886 g Sbst.: 0.7922 g CO_2. 0.2178 g H_2O. — 0.2972g Sbst.: 20.2 ccm N (14°, 758 mm).

$C_{13}H_{17}ON$. Ber. C 76.85, H 8.37, N 7.88.
Gef. » 76.62, » 8.64, » 7.93.

Rechnet man die gegebenen Zahlen der Ausbeuten auf $^1/_{10}$ Mol. Natriumphenolat = 11.6 g um, so erhält man folgendes Bild:

	Prop.	But.	Isobut.	Isoval.
Procent. Umsetzung	99.0	96.3	96.5	88.1
Isolirtes Phenol	1.42	3.20	4.28	5.89
Fractionsintervalle bei	17 mm	11—12 mm	20 mm	18—19 mm
140—150°	0.52	0.12	1.02	0.09
150—160°	0.64	1.31	3.11	2.27
160—170°	0.61	3.79	6.40	9.02
170—180°	0.70	2.67	2.18	2.45
180—190°	0.95	1.91	1.24	0.52
190—200°	1.46	1.30	0.66	0.78
200—210°	0.98	2.14	0.46	0.59
210—220°	1.95	6.04	1.06	—
220—230°	8.61	0.74	—	—
230—240°	5.48	—	—	—

Hieraus ist ersichtlich, dass die Abweichung vom normalen Verkettungsverlauf zunimmt im Sinne

Propion- < Butter- < Isobutter- < Isovalerian-Säurerest,

d. h. die Verlängerung und Verzweigung der Fettsäurekette erschwert die Substitution des Broms durch Phenoxyl und begünstigt den Zerfall in Phenol und Acrylsäurederivate.

Hrn. Dr. R. Koch verdanke ich eifrige Hülfe bei den vorstehend beschriebenen Versuchen.

329. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen. LIX. Umsetzungen von Natriumphenolat mit α-Bromfettsäurederivaten des Benzylanilins, Diphenylamins und Carbazols.

[Mittheilung aus dem synthetischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 27. Juni 1901.)

α-Phenoxypropionylbenzylanilid, $C_6H_5.O.CH(CH_3).CO.N(C_7H_7).C_6H_5$.

10 g Brompropionylbenzylanilid und 3.646 g Natriumphenolat hatten nach 8-stündigem Kochen in 50 ccm Toluol neutrale Reaction und 88 pCt. Umsetzung ergeben. Aus der Toluollösung erhielt Hr. stud. W. Kissin schneeweisse kugelige Krystallaggregate, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol stark glänzende Prismen vom Schmp. 111—112° lieferten.

0.1554 g Sbst.: 5.7 ccm N (13°, 768 mm). — 0.1532 g Sbst.: 6.0 ccm N (20°, 765 mm).

$C_{22}H_{21}O_2N$. Ber. N 4.23. Gef. N 4.38, 4.50.

Der Körper ist schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, ferner in kalten Mineralsäuren, löslich in heissem Wasser, Ligroïn, in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether, Chloroform, Aceton, sehr leicht löslich in diesen Solventien in der Hitze, ferner in kaltem Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

Dieses normale Verkettungsproduct ist das Hauptproduct der Reaction; denn als 2.9 g Natriumphenolat mit 7.9 g Brompropionylbenzylanilid in 50 ccm Xylol 8 Stunden gekocht worden waren, lieferte das mit Natronlauge ausgeschüttelte Xylolfiltrat direct 4.3 g Krystalle vom Schmp. 112° und nach dem Abtreiben im Vacuum weitere 2.95 g, Schmp. 91—106°, in Summa also 7.25 g, gegen 8.2 g ber. Durch Umkrystallisiren auch der letzteren Antheile wurde der Schmp. 110° erzielt. Es kann daher eventuell Acrylsäurebenzylanilid nur in untergeordneter Menge entstanden sein.

α-Phenoxybutyrylbenzylanilid,
$C_6H_5.O.CH(C_2H_5).CO.N(C_7H_7).C_6H_5$.

15 g α-Brombutyrylbenzylanilid und 5.23 g Natriumphenolat ergaben nach 10-stündigem Kochen mit 60 ccm Toluol 84 pCt. Umsetzung. Das Filtrat vom Bromnatrium hinterliess nach dem Verdampfen im Vacuum ein Oel, das, mit den verschiedensten Solventien behandelt, keine Krystalle gab. Nach den Analysen schien es ein Gemisch des Phenoxykörpers resp. Phenols mit dem

Crotonsäurebenzylanilid, $CH_3.CH:CH.CO.N(C_7H_7).C_6H_5$,

zu sein.

$C_{23}H_{23}O_2N$. Ber. C 80.00, H 6.66, N 4.05.
$C_{17}H_{17}ON$. » » 81.27, » 6.77, » 5.58.
Gef. » 80.11, » 6.75, » 4.85, 4.84, 4.86.

Nach zweijährigem Stehen hatten sich in dem dicken Harz grosse, farblose, sechsseitige Tafeln in geringer Menge abgesetzt, die bei 82—83.5° schmolzen. Die Mutterlauge (5 g) derselben wurde bei 20 mm rectificirt: I. Fraction, bis 200°: 1 g, blieb ölig, enthielt Phenol; II. 220°: 1 g und III. 220—230°: 2 g wurden fest und gaben, auf Thon mit Ligroïn gewaschen, farblose Krystalle: Schmp. 82°. Nach dem Stickstoffgehalt der Fraction III liegt das Crotonsäurebenzylanilid vor.

0.3260 g Sbst.: 15.6 ccm N (23°, 762 mm).

$C_{17}H_{17}ON$. Ber. N 5.58. Gef. N 5.41.

Fraction IV 230—250°: 0.5 g, wurde gleichfalls fest. Die Krystalle schmolzen nach dem Absaugen auf Thon zwischen 48° und 55° und sind offenbar ein Gemisch des Crotonderivates mit dem normalen Verkettungsproduct, dem α-Phenoxybutyrylbenzylanilid, das Hr. Mitt nach folgendem Verfahren erhielt:

6.67 g Phenoxybutyrylchlorid wurden mit 30 ccm Benzol verdünnt und mit 12.3 g gleichfalls in Benzol gelösten Benzylanilins versetzt. Unter Wärmeentwickelung schied sich das Chlorhydrat der Base farblos ab, Schmp. 204°. Aus dem Filtrat wurde das Benzol abgedunstet, wobei ein grünlich gefärbtes, chlorhaltiges Oel hinterblieb, das nach 4-tägigem Stehen einen festen, schmutzig grünen Körper lieferte. Er wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn (Sdp. 70—80°) farblos und bestand aus nadelförmigen, seidenglänzenden Krystallen, die sich von einem Punkte aus strahlenförmig verbreiteten. Schmp. 65°. Sdp. 245° bei 15 mm Druck.

0.1689 g Sbst.: 6.2 ccm N (23°, 768 mm).

$C_{23}H_{23}O_2N$. Ber. N 4.05. Gef. N 4.18.

Ein Gemisch dieses Körpers mit dem oben beschriebenen Crotonderivat schmilzt bei etwa 51°.

α-Phenoxyisobutyrylbenzylanilid,
$C_6H_5.O.C(CH_3)_2.CO.N(C_7H_7).C_6H_5$,

konnte nur aus dem Säurechlorid und der Base erhalten werden. 20 ccm Benzollösung, deren Gehalt 5 g reinem α-Phenoxyisobutyrylchlorid entsprach, gaben, mit 9 g in Benzol gelöstem Benzylanilin versetzt, unter Wärmeentbindung 4.9 g Chlorhydrat (Schmp. 195—197°). Aus dem Filtrat kamen noch 0.44 g (Schmp. 199°), dann 0.1 g (Schmp. 195—200°), in Summa also 5.44 g, ber. 5.53 g heraus. Nach dem Abdunsten des Benzols hinterblieben 9.03 g gelbes chlorhaltiges Oel (ber. 8.47 g). Nach längerem Stehen wurde das Oel in der Kälte theilweise fest. Es konnten auf Thon 3.89 g Krystalle vom Schmp. 45—47° isolirt werden, die aus Alkohol bei langsamem Verdunsten als farblose, grosse, prismatische, centimeterlange Tafeln erschienen, Schmp. 52—53°.

0.2629 g Sbst.: 0.7700 g CO_2, 0.1594 g H_2O. — 0.3081 g Sbst.: 14.9 ccm N (16°, 770 mm).

$C_{23}H_{23}O_2N$. Ber. C 80.00, H 6.66, N 4.05.
Gef. » 79.95, » 6.78, » 4.55.

Der Körper ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether, Ligroïn und kommt aus diesen Lösungsmitteln meist ölig heraus.

Bei der Umsetzung von 5.23 g Natriumphenolat mit 5 g α-Bromisobutyrylbenzylanilid in siedendem Toluol wurden nach 10-stündigem Kochen 87 pCt. Umsetzung erzielt. Das Toluolfiltrat ergab ein orangegelb gefärbtes Oel, das der Analyse nach wohl der Verkettungskörper sein könnte,

0.1639 g Sbst.: 0.4793 g CO_2, 0.0976 g H_2O.

$C_{23}H_{23}O_2N$. Ber. C 80.00, H 6.66, N 4.05.
Gef. » 79.75, » 6.62, » (4.95).

bei der Destillation im Vacuum aber sich als ein Gemisch von Phenol mit dem Methacrylsäurebenzylanilid erwies.

Bei 20 mm Druck destillirte bis 200° ein Oel, in welchem unschwer Phenol nachweisbar war, dann kam die Hauptfraction 200—210°, Sdp. 204° bei 15 mm Druck; sie blieb ölig, war etwas bromhaltig, muss aber nach Siedepunkt und Stickstoffgehalt als Methacrylsäurebenzylanilid angesehen werden.

0.3287 g Sbst.: 15.5 ccm N (24°, 771 mm).

$C_{17}H_{17}ON$. Ber. N 5.58. Gef. N 5.34.

Die letzte Fraction, 210—230° bei 20 mm Druck, war zu gering, als dass man in ihr das normale Verkettungsproduct hätte suchen können.

α-Phenoxyisovalerylbenzylanilid,
$C_6H_5.O.CH(i\text{-}C_3H_7).CO.N(C_7H_7).C_6H_5$,

wurde aus Benzylanilin (7.475 g) in Benzollösung mit 12.87 g α-Phenoxyisovalerylchlorid (Sdp. 154° bei 32 mm), gleichfalls in Benzol

gelöst, dargestellt. Zur Mässigung der Reaction wurde gekühlt. Erhaltenes Chlorhydrat direct: 6.6 g (Schmp. 195—196°) nach 2-tägigen Stehen noch 0.63 g (Schmp. 200—201°). Die Benzollösung wurde längere Zeit im Vacuumexsiccator gehalten, ohne dass etwas Festes sich ausschied. Erst in der Winterkälte erschienen grosse Warzengebilde, die an der Oberfläche seidenpelucheartig glänzten. Die Krystalle waren von einer zähen Masse durchsetzt, die auf die Thonplatte gestrichen, verschwand. 13.1 g Rohmaterial verloren dabei 8.13 g und lieferten 4.97 trockene Krystallblätter. Aus Ligroïn umkrystallisirt, erschienen sie als rechteckige Tafeln vom Schmp. 67°, leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol.

0.2035 g Sbst.: 0.5973 g CO_2, 0.1296 g H_2O. — 0.2035 g Sbst.: 0.5932 g CO_2, 0.1282 g H_2O. — 0.1709 g Sbst.: 6.3 ccm N (17,5°, 778 mm). — 0.3952 g Sbst.: 14.8 ccm N (15°, 772 mm).

$C_{24}H_{25}O_2N$. Ber. C 80.22, H 6.96, N 3.90.
Gef. » 79.59, 79.52, » 7.12, 7.05, » 4.30, 4.45.

Bei der Umsetzung von Natriumphenolat (1.675 g) mit 5 g α-Bromisovalerylbenzylanilid (5 g) in 30 ccm siedendem Toluol waren nach 10-stündigem Sieden 78 pCt. des berechneten Bromnatriums entstanden. Die aus dem Toluolfiltrate sich ausscheidenden Krystalle erwiesen sich nach Schmelzpunkt (97°) und Bromgehalt (gef. 23.12, ber. 23.41 Br) als das Ausgangsmaterial (Sdp. 225° bei 16 mm Druck). Da die Mutterlauge zu gering war, um weitere Producte zu isoliren, wurden 20 g Bromisovalerylbenzylanilid mit 6.7 g Natriumphenolat in 100 ccm Xylol 15 Stdn. gekocht, dann mit Wasser und Natronlauge (zur Entfernung des abgespaltenen Phenols) geschüttelt, geschieden, getrocknet und im Vacuum erhitzt, bis das Thermometer 80° zeigte. Der Rückstand betrug 14.3 g. Er wurde bei 20 mm Druck in folgende Antheile zerlegt:

I. — 220°: 3.69 g. II. 220—230°: 2.89 g. III. 225—227°: 3.09 g. IV. 227—240°: 3.10 g. V. 240—280°: 1.45 g. Rückstand 2.34 g.

Alle Fractionen enthielten Brom, die Hauptfraction ein zähes, gelbes Oel (Sdp. 226° bei 20 mm Druck), nur 0.86 pCt. Sie muss nach dem Stickstoffgehalt als Di-Methacrylsäurebenzylanilid angesehen werden.

0.3791 g Sbst.: 17.1 ccm N (18°, 772 mm).

$C_{18}H_{19}ON$. Ber. N 5.28. Gef. N 5.29.

Entsprechend der Bildung dieses ungesättigten Derivates resultirten bei der Aufarbeitung der oben erwähnten alkalischen Ausschüttelung 3.6 g zwischen 170—185° aufgefangenen, sofort erstarrenden Phenols.

Die geschilderten Verkettungsschwierigkeiten bei den Benzylanilinderivaten finden auch ihren Ausdruck in den von Herrn Gerbert ermittelten Umsetzungswerthen nach einstündigem Kochen der Benzollösungen:

Propionyl 4.5; Butyryl 0.11; Isovaleryl 0.11—0.22 pCt. Umsetzung.

Auf die Diphenylaminderivate liess Hr. stud. P. Denissenko Natriumphenolat einwirken.

α-Phenoxypropionyldiphenylamid, $C_6H_5.O.CH(CH_3).CO.N(C_6H_5)_2$.

1.161 g Natriumphenolat und 3.042 g Brompropionyldiphenylamid hatten in siedendem Benzol nach 12 Stunden, ebenso wie nach 20 Stunden 82 pCt., in siedendem Toluol nach 17 Stunden 85, nach 48 Stunden 100 pCt., in siedendem Xylol nach 24 Stunden 82, endlich in siedender alkoholischer Lösung nach 8 Stunden 84.5 pCt. Umsetzung ergeben. Aus allen diesen Versuchen resultirte bei der üblichen Aufarbeitung nach dem Verdampfen des Lösungsmittels das normale Verkettungsproduct, das zuletzt durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Centimeterlange, farblose, durchsichtige Prismen mit glänzenden Flächen, Schmp. 93°.

0.1649 g Sbst.: 0.4810 g CO_2, 0.0885 g H_2O. — 0.1784 g Sbst.: 6.9 ccm N (20°, 770 mm).

$C_{21}H_{19}O_2N$. Ber. C 79.49, H 6.00, N 4.42.
Gef. » 79.55, » 5.96, » 4.48.

Der Körper ist schwer löslich in Wasser, Mineralsäuren, Eisessig, kaltem Ligroïn; löslich in Alkohol, Aether, besonders in der Hitze, ferner leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Schwefelkohlenstoff.

α-Phenoxybutyryldiphenylamid, $C_6H_5.O.CH(C_2H_5).CO.N(C_6H_5)_2$.

Die Umsetzung von Natriumphenolat (1.161 g) mit α-Brombutyryldiphenylamid (3.19 g) verlief anormal; sie führte nicht zum Phenoxyderivat, sondern zu den Spaltungskörpern:

$$C_6H_5.O.Na + Br.CH(C_2H_5).CO.N(C_6H_5)_2 = NaBr + C_6H_5.OH + CH_3.CH:CH.CO.N(C_6H_5)_2.$$

Die Umsetzungsprocente, aus dem Bromnatrium berechnet, waren in Toluol nach 22 Stunden: 87.5 bezw. 88.2; bei der fünffachen Menge der Materialien nach 48 Stunden: 90 pCt.; in Xylol (3.484 g Phenolat, 9.545 g Amid) nach 15 Stunden 89 pCt. (7.295 g Phenolat, 20 g Amid), nach 18 Stunden 80.1 pCt.; in Nitrobenzol (3.19 g Amid, 1.161 g Phenolat) nach anderthalb Stunden 87 bezw. 90.8 pCt., bei Verwendung der fünffachen Menge nach 2½ Stunden: 91 pCt.

Man erkennt also deutlich den Einfluss der Siedepunktshöhen der Lösungsmittel. Die Filtrate vom Bromnatrium hinterliessen nach dem Verdampfen der Lösungsmittel Krystalle, die aus Alkohol und aus Ligroïn umkrystallisirt wurden. Aus letzterem Mittel, sowie aus

Alkohol und Wasser resultirten feine Prismen, Schmp. 115—116°. Den Analysen zu Folge liegt das Crotonsäurediphenylamid vor.

0.1258 g Sbst.: 0.3749 g CO_2, 0.0705 g H_2O. — 0.2091 g Sbst: 0.6190 g CO_2, 0.1196 g H_2O. — 0.1856 g Sbst.: 9.2 ccm N (15°, 773 mm). — 0.1922 g Sbst.: 9.7 ccm N (20°, 772 mm).

$C_{16}H_{15}ON$. Ber. C 81.01, H 6.32, N 5.90.
Gef. » 81.24, 80.75. » 6.54, 6.25, » 5.90, 5.87.

Der Körper ist schwer löslich in kaltem und heissem Wasser, Eisessig, kaltem Ligroïn, löslich in Alkohol, Aether, Benzol (besonders in der Hitze), ferner leicht löslich in Chloroform, Aceton und Schwefelkohlenstoff.

Das hier nicht erhaltene α-Phenoxybutyryldiphenylamid gewann Hr. stud. F. Mitt, als er 10.64 g Diphenylamin und 6.252 g α-Phenoxybutyrylchlorid, beide in Benzol gelöst, mit einander vermischte. Im Unterschied zu den seither beschriebenen derartigen Einwirkungen fand hier weder eine Temperaturerhöhung noch eine Salzausscheidung statt. Dagegen konnten nach ¾-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade 5.28 g (ber. 6.46 g) Diphenylaminchlorhydrat abfiltrirt werden (Schmp. 177—178°. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Benzols hinterblieb ein schwarz-graues, chlorhaltiges Oel, das beim Durchrühren in der Kälte und nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank ziemlich fest wurde. Die öligen Bestandtheile wurden von der Thonplatte aufgenommen, die zurückbleibenden, fast farblosen Krystalle (Schmp. 57°) mehrfach aus Ligroïn (Sdp. 65—70°) umkrystallisirt. Färbende Verunreinigungen konnten durch Auskochen mit Ligroïn vom Siedeintervall 40—50° ziemlich gut entfernt werden. Das reine α-Phenoxybutyryldiphenylamid stellt farblose Blättchen dar, die bei 67° schmelzen.

0.1836 g Sbst.: 7.1 ccm N (24°, 763 mm).

$C_{23}H_{21}O_2N$. Ber. N 4.22. Gef. N 4.35.

α-Phenoxyisobutyryldiphenylamid, $C_6H_5.O.C(CH_3)_2.CO.N(C_6H_5)_2$, konnte nach keiner der beiden, zuvor beschriebenen Methoden erhalten werden. 3.484 g Natriumphenolat setzten sich mit 9.545 g Bromisobutyryldiphenylamid nach 7-stündigem Kochen in Xylol zu 90 pCt. um. Auch als 7.295 g Phenolat und 20 g Amid in Xylol 23 Stunden gekocht wurden, war die Reaction nicht neutral, die Umsetzung betrug 91.8 pCt.; dagegen lieferten 25.45 g Amid, mit der entsprechenden Menge Phenolat in Nitrobenzol gekocht, schon nach 2 Stunden 98 pCt des theoretisch berechneten Bromnatriums. Die aus dem Filtrat nach dem Verdampfen resultirenden Krystalle wurden durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Ligroïn bromfrei und stellten dann farblose rechtwinkelige Tafeln oder

feine Nadeln dar, die bei 108° schmolzen und in der Löslichkeit dem Crotonsäurederivat (s. o.) ähnelten. Nach der Analyse liegt das

Methacrylsäurediphenylamid, $CH_2:C(CH_3).CO.N(C_6H_5)_2$,

vor.

0.19405 g Sbst.: 0.5737 g CO_2, 0.1134 g H_2O. — 0.1678 g Sbst.: 8.6 ccm N (19°, 769 mm). — 0.1700 g Sbst.: 9.1 ccm N (19.5°, 762 mm).

$C_{16}H_{15}ON$. Ber. C 81.01, H 6.32, N 5.90.

Gef. » 80.67, » 6.54, » 5.96, 6.15.

Bei der Einwirkung einer Benzollösung von α-Phenoxyisobutyrylchlorid (100 ccm, enthaltend 5.45 g Chlorid) auf eine Benzollösung von Diphenylamin (9.28 g) trat weder Erwärmung noch Ausscheidung ein. Nachdem sich innerhalb 15 Minuten keine Veränderung ergeben hatte, erhitzte Hr. stud. F. Mitt die Masse zwei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Auch dann schied sich kein Diphenylaminchlorhydrat ab. Erst nach dem Abdunsten der Hauptmenge des Benzols hatten sich wenige schmutzige Krystalle des Chlorhydrats abgesetzt. Das Oel wurde abgesogen und, nachdem es auch nach längerem Stehen im Eisschrank nicht fest geworden war, bei 37 mm destillirt. Dabei stellte es sich heraus, dass alle Fractionen chlorhaltig waren. Die Hauptantheile (Sdp. 150—180° und 180—188°) am wenigsten. Diese wurden nach einiger Zeit fest und lieferten nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn Diphenylamin, Schmp. 54°.

0.1581 g Sbst.: 11.4 ccm N (24.5°, 766 mm).

$C_{12}H_{11}N$. Ber. N 8.30. Gef. N 8.13.

Höher siedende Antheile, in denen das Phenoxyisobutyryldiphenylamid hätte sein können, waren überhaupt nicht vorhanden.

α-Phenoxyisovaleryldiphenylamid, $C_6H_5.O.CH(i\text{-}C_3H_7).CO.N(C_6H_5)_2$, ist gleichfalls nicht erhalten worden, obwohl die Umsetzung der Ingredientien zu reichlichen Mengen der Halogenverbindungen führt. So wurden aus 12.4 g Diphenylamin und 7.8 g α-Phenoxyisovalerylchlorid (beide in Benzol gelöst) nach längerem Stehen folgende krystallinische Fractionen ausgeschieden, filtrirt, gewogen und im Schmelzpunkt mit Diphenylaminchlorhydrat (Schmp. 177—178°) verglichen: I. 1.57 g (176°); II. 2.8 g (175°); III. 0.97 g (174.5—175.5°); IV. 1.18 g (175°); V. 0.08 g (172°), in Summa 6.6 g (ber. 7.506 g).

Die letzte ölige Mutterlauge, die nach dem Verdampfen des Benzols 10.29 g betrug, war olivgrün und sehr dick, gab keine Krystalle und zersetzte sich bei dem Versuch, sie im Vacuum zu destilliren, unter Abgabe von Diphenylamin. Die relativ hohe Ausbeute an Chlorhydrat, sowie der Umstand, dass bei der Destillation unter 10 mm Druck noch höhere Fractionen (210—235°; 235—280°) auftraten, rechtfertigen den Schluss, dass Phenoxyisovaleryl-

chlorid mit Diphenylamin eher normal reagirt, als das zuvor erwähnte Phenoxyisobutyrylchlorid. Darin ist eine Aehnlichkeit gegeben mit den Reactionen des α-Bromisobutyryl-, bezw. -Isovaleryl-Bromids mit Carbazol[1]).

3.322 g Bromisovaleryldiphenylamid und 1.161 g Natriumphenolat ergaben mit 50 ccm Toluol 48 Stdn. gekocht: 79 pCt. Umsetzung, in Nitrobenzol bei denselben Mengen nach 2 Stdn.: 88.5 pCt., bei Verwendung der fünffachen Menge nach 4 Stdn.: 98.5 pCt., endlich in 200 ccm Xylol (8.73 g Phenolat und 25 g Amid) nach 17-stündigem Kochen 94 pCt. Umsetzung. Aus den Verdampfungsrückständen der Bromnatriumfiltrate konnten durch Umkrystallisiren aus Alkohol, sowie aus Ligroïn bromfreie, farblose, schöne Nadeln gewonnen werden, die unter dem Mikroskop als langgestreckte Prismen erschienen. Auch hier liegt in diesem bei 99° schmelzenden Körper nicht das normale Verkettungsproduct, sondern das

Dimethacrylsäurediphenylamid, $(CH_3)_2C:CH.CO.N(C_6H_5)_2$

vor, dessen Löslichkeitsverhältnisse ähnlich denen der obigen niedrigen Homologen sind.

0.2079 g Sbst.: 0.6198 g CO_2, 0.1268 g H_2O. — 0.1384 g Sbst.: 0.4118 g CO_2, 0.0873 g H_2O. — 0.1700 g Sbst.: 8.2 ccm N (11°, 768 mm). — 0.1678 g Sbst.: 8.3 ccm N (15°, 768 mm).

$C_{17}H_{17}ON$. Ber. C 81.27, H 6.77, N 5.57.
Gef. » 81.33, 81.05, » 6.90, 7.01, » 5.81, 5.85.

Vom Carbazol existiren bekanntlich nur das α-Brom-Propionyl-, -Butyryl- und -Isovaleryl-Derivat, während das α-Bromisobutyrylderivat nicht dargestellt werden konnte[2]). Mit Natriumphenolat setzten sich die ersten drei genannten Körper nach 12-stündigem Kochen weder in Benzol, noch Toluol, noch Xylol in nennenswerther Menge um. Die Reactionsfähigkeit des Bromatoms ist also noch viel mehr geschwächt als bei den entsprechenden Diphenylaminderivaten. Dagegen wurde verhältnissmässig rasch (bei Brompropionyl schon nach 50 Minuten) Neutralität erzielt, als die Ingredientien mit Nitrobenzol gekocht wurden. Die ausgeschiedenen Salztheile erwiesen sich als hochprocentiges Bromnatrium (95—97-proc.). Ein wesentlicher Unterschied im Verhalten der drei Säurederivate war nicht zu beobachten, da bei Verwendung von 3.84 g Natriumphenolat Brompropionyl- und Bromisovaleryl-Carbazol je 80 pCt., Brombutyrylcarbazol 85 pCt. Umsetzung ergeben hatten. Die vom Bromnatrium heiss abfiltrirten Nitrobenzollösungen ergaben beim Abkühlen Krystalle, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei allen drei Combinationen als farblose Blättchen vom Schmp. 238° erschienen und unschwer als Carbazol erkannt werden konnten.

[1]) Diese Berichte 31, 2848 [1898]. [2]) Diese Berichte 31, 2848 [1898].

0.1562 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 772 mm). — 0.1074 g Sbst.: 0.3411 g CO_2, 0.0524 g H_2O. — 0.1952 g Sbst.: 13.5 ccm N (18.5°, 772 mm).

$C_{12}H_9N$. Ber. C 86.22, H 5.38, N 8.38.
Gef. » 86.63, » 5.46, » 8.64, 8.09.

Das Schicksal des Fettsäurerestes konnte trotz mehrfacher Versuche nicht mit Sicherheit aufgeklärt werden. Möglicherweise spielt sich die Reaction hier so ab, dass Acrylsäurephenylester entsteht, dessen Siedepunkt zwar nicht bekannt ist, aber sehr nahe dem des Nitrobenzols liegen muss:

$$C_6H_5.ONa + Br.CH(CH_3).CO.N{<}\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}{>}$$
$$= NaBr + HN{<}\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}{>} + CH_2:CH.CO.O.C_6H_5.$$

Jedenfalls sind die Schwierigkeiten, die der Bildung des normalen Verkettungssystems

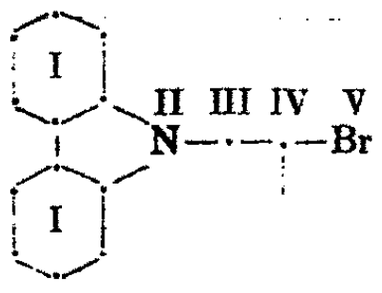
$$C_6H_5—O—C(a, b)—CO—N{<}\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}{>}.$$

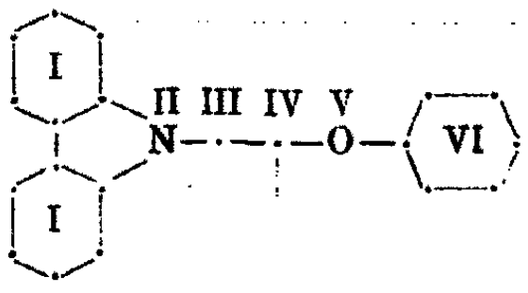
sich entgegenstellen, hier grösser als bei allen, seither untersuchten, secundären Basen, bei welchen wenigstens der Propionylrest (a = H, b = CH_3) noch das normale Product geliefert hatte. Weiterhin zeigten sich auch die Phenoxyfettsäurechloride unfähig, den Wasserstoff des Carbazols zu substituiren. Nach längerem Kochen in Benzollösung am Rückflusskühler wurde sowohl bei Phenoxypropionyl- als Phenoxybutyryl- und Phenoxyisovaleryl-Chlorid nach dem Erkalten das verwendete Carbazol unverändert wiedergefunden, Schmp. 238°.

0.1818 g Sbst.: 13.4 ccm N (24°, 766 mm).

$C_{12}H_9N$. Ber. N 8.38. Gef. N 8.34.

Der Phenoxyrest bringt mithin die bei den Bromkörpern:





noch zu Tage getretenen Einflüsse der Veränderungen am Kohlenstoff IV [1]) vollständig zum Verschwinden.

Wegen des schon qualitativ abnormen Verkettungsverlaufs der Diphenylamin- und Carbazol-Derivate wurde von Bestimmungen der Reactionsgeschwindigkeiten abgesehen. Dass Diphenylamin bedeutend mehr erschwert wie Benzylanilin, ist auch schon deutlich ersichtlich

[1]) loc. cit. 2849.

aus dem Vergleich der Stundenzahl, nach welcher die Reactionen zum Stillstand (Neutralität) gekommen waren,

	Prop.	Butt.	Isovaler.
Benzylanilid	8 Stdn.	10 Stdn.	10 Stdn.
Diphenylamid	17 »	22 »	48 » ,

wobei als Lösungsmittel Toluol diente.

Wie viel Benzyl ungünstiger ist als Methyl, ersieht man aus dem Vergleich der Bildung der α-Phenoxypropionylderivate nach einstündigem Kochen in Benzol:

$$.CO.N<^{CH_3}_{C_6H_5}$$ 24 pCt. $$.CO.N<^{CH_2.C_6H_5}_{C_6H_5}$$ 5 pCt.

Die anderen Derivate der secundären Basen hatten, wie oben mitgetheilt wurde, so keine Unterschiede gezeigt, da die Umsetzung nach einstündigem Kochen in Benzol nicht bestimmbar war.

Es erübrigt noch, die dynamische Scala der basischen Radicale zusammenzustellen und aus den 63 Combinationen der Abhandlungen LV—LIX eine Gesetzmässigkeit abzuleiten.

Im Schema:

$$C_6H_5-O-Na + Br-\overset{a}{\underset{b}{C}}-CO-N<^{X}_{Y}$$

waren vertreten und ergaben nach einstündigem Kochen in Benzol im Mittel, auf ganze Zahlen abgerundet, die folgenden Procentmengen Bromnatrium, neben denen der Schmelzpunkt des α-Phenoxyderivates steht:

X	Y	a H	b CH_3	a H	b C_2H_5	a H	b $CH(CH_3)_2$	a CH_3	b CH_3
		pCt.	Schmp.	pCt.	Schmp.	pCt.	Schmp.	pCt.	Schmp.
H	H	96	133°	93	123°	38	148°	64	114°
H	α-$C_{10}H_7$	55	131°	48	148°	18	102°	50	98°
H	m-$NO_2.C_6H_4$	51	118°	32	81°	23	77°	52	119°
H	p-$NO_2.C_6H_4$	41	142°	26	108°	16	125°	**61**	183°
H	β-$C_{10}H_7$	30	117°	22	117°	13	126°	32	158°
H	o-$C_6H_4.CH_3$	29	90°	21	102°	15	117°	**39**	62°
H	C_6H_5	29	119°	17	94°	16	97°	33	93°
H	m-$C_6H_4.CH_3$	28	93°	13	93°	11	90°	33	83°
H	p-$C_6H_4.CH_3$	30	115°	19	124°	16	122°	26	124°
H	o-$NO_2.C_6H_4$	23	88°	18	Oel	7	47°	**45**	72°
CH_3	C_6H_5	24	58°	—	Oel	—	—	1	Oel
C_7H_7	C_6H_5	5	112°	0	65°	0	67°	—	53°
C_6H_5	C_6H_5	0	93°	—	67°	—	—	—	—

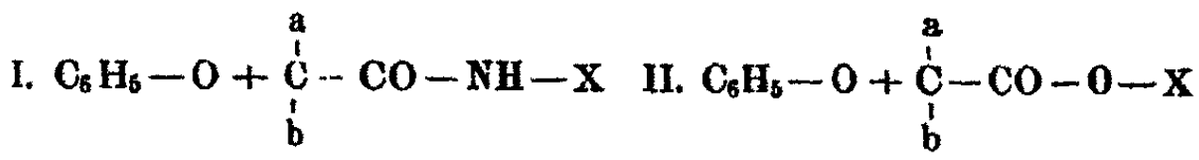
Die grösste Umsetzung zeigten die Amide. Der Abfall von den normalen Ketten zu den verzweigten Isoderivaten ist bei ihnen

geringer als er seiner Zeit[1]) bei der Verwendung der Aethylester in Ligroïnlösung vom Siedeintervall 65—70° nach einer Stunde beobachtet wurde:

	Prop.	Butt.	Isobutt.	Isovaler.
Amide	96	93	64	38
Aethylester	92	88	16	11

Bei den *monosubstituirten* Amiden ist Isobutyryl gleich normal-Butyryl nur im Falle α-Naphtyl, sonst begünstigt Isobutyryl stets mehr als Butyryl, ein Verhältniss, dass hier zum ersten Male in 8 Fällen näher constatirt wurde.

Die in der Tabelle eingehaltene Reihenfolge der Basen gilt, wie man sieht, für alle vier Fettsäureradicale. Nur drei Ausnahmen fallen sofort auf: Die Isobutyryl-Combinationen mit *o*-Toluidin, *o*- und *p*-Nitroanilin. Sie durchbrechen nicht allein die sonst gültige Reihenfolge der Basen, sondern sind auch die einzigen, bei denen die Isobutyrylwerthe um ein Beträchtliches sogar die Propionylwerthe überflügeln. Da gerade bei diesen drei Combinationen nachgewiesen wurde, dass das dem normalen Verkettungsprocess entsprechende α-Phenoxyderivat nicht das einzige Reactionsproduct ist, dass die Bildung von β-Isomeren resp. von Methacrylsäurederivat nebenher läuft, so sind die ermittelten Zahlen natürlich nicht eindeutig. Es wird durch weitere Studien an dem System II:



aufzuklären sein, ob die beobachteten Anomalien von der Gruppe .NH. oder von den Radicalen X veranlasst werden.

Meinen HHrn. Assistenten Dr. Koch und Reinfeld sage ich auch hier noch einmal meinen herzlichsten Dank für ihre bewährte Mitarbeiterschaft.

330. L. Flatow: Ueber die Einwirkung von Brom und Chlor auf Natriumdiketohydrindencarbonsäureester.

(Eingegangen am 26. Juni 1901.)

Im Anschluss an die Arbeit von C. Liebermann und mir[1]) über die Einwirkung von Jod auf Natriumdiketohydrindencarbonsäureester habe ich jetzt auch das Verhalten desselben gegen Brom und Chlor studirt.

[1]) Diese Berichte 33, 1250 [1900]. [1]) Diese Berichte 33, 2433 [1900].

Bromdiketohydrindencarbonsäureäthylester,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}Br\\CO_2.C_2H_5\end{matrix},$$

wird erhalten, indem man zu in Schwefelkohlenstoff suspendirtem Natriumdiketohydrindencarbonsäureester die berechnete Menge (1 Mol.-Gew.) Brom zusetzt. Aus der vom Bromnatrium filtrirten Lösung scheidet sich die neue Verbindung in langen, wasserklaren, schwefelkohlenstoffhaltigen Krystallen ab, die unter Verlust des letzteren schnell verwittern.. — Die Verbindung wurde aus völlig absolutem Alkohol umkrystallisirt.

0.2268 g Sbst.: 0.4022 g CO_2, 0.070 g H_2O. — 0.1616 g Sbst.: 0.1026 g AgBr. — 0.1618 g Sbst.: 0.1022 g AgBr.

$C_{12}H_9O_4Br$. Ber. C 48.48, H 3.03, Br 26.94.
Gef. » 48.36, » 3.43, » 27.01, 26.87.

Schmp. 72—75°. Die Verbindung ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Wasserhaltige Krystalle derselben werden durch Fällen ihrer alkoholischen Lösung mit Wasser erhalten. Dieselben zersetzen sich nach wenigen Tagen freiwillig; augenblicklich dagegen beim Erwärmen auf ca. 80° unter heftiger Kohlensäureentwicklung. Hierbei entsteht Bromdiketohydrinden (s. u.).

Sehr bemerkenswerth ist die Umwandlung, welche der Bromdiketohydrindencarbonsäureester beim Kochen mit der berechneten Menge verdünnter Natronlauge erfährt. — Hierbei erhält man in guter Ausbeute durch Ersatz des Broms gegen Natrium Natriumdiketohydrindencarbonsäureester; gleichzeitig bildet sich Bromoform in Nebenreaction. Der eigenartige Eintritt von Natrium gegen Halogen, wie er hier vorliegt, ist bei Indenderivaten häufiger beobachtet worden. Dibromdiketohydrinden geht z. B. beim Lösen mit Alkali in das Alkalisalz des Monobromdiketohydrindens[1]) über, ebenso Chlordiketohydrinden in dasjenige des Bisdiketohydrindens[2]) u. s. w.

Eine ähnliche, eigenthümliche Reaction zeigt der Bromdiketohydrindencarbonsäureester gegen Jodkalium. Fügt man zu seiner alkoholischen Lösung Jodkalium, so gesteht unter gleichzeitiger Jodabscheidung die ganze Masse zu einem Krystallbrei von Kaliumdiketohydrindencarbonsäureester.

Die Verseifung des Bromdiketohydrindencarbonsäureesters führt zu Monobromdiketohydrinden.

Monobromdiketohydrinden, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CHBr$,

entsteht aus Bromdiketohydrindencarbonsäureester, wenn man dessen concentrirte, absolut alkoholische Lösung mit der berechneten Menge Wasser kocht, bis die Kohlensäureentwickelung aufhört. Beim Er-

[1]) Diese Berichte 21, 2395 [1888]. [2]) Diese Berichte 31, 1170 [1898].

kalten fällt Monobromdiketohydrinden aus der Lösung in derben, gelblichen Krystallen aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol rein sind.

0.1545 g Sbst.: 0.2701 g CO_2, 0.0400 g H_2O. — 0.1494 g Sbst.: 0.1235 g AgBr.

$C_9H_5O_2Br$. Ber. C 48.00, H 2.22, Br 35.56.
Gef. » 47.84, » 2.88, » 35.18.

Schmp. 119—120°. Das Monobromdiketohydrinden ist bereits auf anderen Wegen von Zincke und Gerlach[1]), sowie von Roser und Haselhoff[2]) erhalten worden; die genannten Autoren bezeichnen es als Bromoxyindon. — Die Verbindung ist in kalten Alkalien mit rother Farbe löslich und durch Säuren unverändert fällbar. Dagegen erleidet sie durch Kochen mit Wasser fast augenblicklich Zersetzung. — Das ist der Grund, weshalb beim Verseifen des Bromdiketohydrindencarbonsäureesters mit überschüssigem Wasser niemals Bromdiketohydrinden erhalten wird, sondern stets dessen Zersetzungsproducte. — Es glückte mir, was Roser und Haselhoff nicht gelungen war, diese rein zu erhalten und zu identificiren.

Zunächst bildet sich aus Bromdiketohydrinden Dibromdiketohydrinden, wahrscheinlich neben gleichzeitig entstehendem Diketohydrinden.

$$2\,C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}CHBr = C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}CBr_2 + C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}CH_2.$$

Die Reindarstellung des Dibromdiketohydrindens gelingt auf folgende Weise.

Dibromdiketohydrinden, $C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}CBr_2$.

Bromdiketohydrindencarbonsäureester oder Bromdiketohydrinden wird mit der zehnfachen Menge Wasser erhitzt, bis eine plötzliche Trübung der gelben Flüssigkeit eintritt.

Sofort kühlt man bis zum Erstarren des am Boden des Gefässes liegenden gelblichen Oeles, welches nach dem Abgiessen der darüber stehenden trüben Flüssigkeit, aus Eisessig umkrystallisirt wird. Nur wenn die Reaction im richtigen Augenblick unterbrochen wird, erhält man reines Dibromdiketohydrinden vom Schmp. 177—179°.

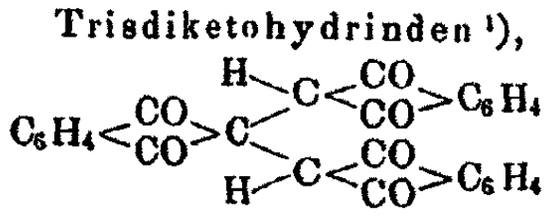
0.1842 g Sbst.: 0.2284 g AgBr.

$C_9H_4O_2Br$. Ber. Br 52.63. Gef. Br 52.76.

Wird das Erhitzen des Bromdiketohydrindens oder seines Carbonsäureesters mit Wasser zu lange fortgesetzt, so nimmt der Bromgehalt der entstehenden Producte schnell ab, ihre Schmelzpunkte steigen, und man erhält schliesslich

[1]) Diese Berichte 21, 2395 [1888]. [2]) Ann. d. Chem. 247, 149 [1888].

Trisdiketohydrinden [1]),



Seine Entstehung ist durch den Zusammentritt eines Moleküls Dibromdiketohydrinden mit 2 Molekülen Diketohydrinden leicht zu erklären.

Dass dieser Zusammentritt in dem gedachten Sinne wirklich erfolgt, konnte ich durch folgende Synthese des Trisdiketohydrindens bestätigen, die auch die von C. Liebermann und mir [1]) angenommene Constitution dieses Körpers stützt.

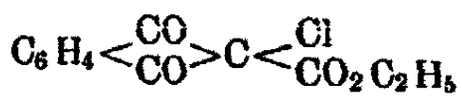
Kocht man eine alkoholische Lösung von 1 Mol. Dibromdiketohydrinden (oder Dijoddiketohydrinden) und 2 Mol. Diketohydrinden einige Minuten mit der berechneten Menge (2 Mol.) Natriumalkoholat, so scheidet sich alsbald Trisdiketohydrinden in einer Ausbeute von etwa 50 pCt. der Theorie ab.

In genau der gleichen Weise reagirt übrigens Diketohydrinden gegen Monobromdiketohydrinden; nur erfolgt hier zur Bildung des Trisdiketohydrindens die Condensation zweier Moleküle Monobromdiketohydrindens mit einem Molekül Diketohydrinden. Ausbeute auch hier 50 pCt. der Theorie.

0.1536 g Sbst.: 0.4168 g CO_2, 0.0490 g H_2O.

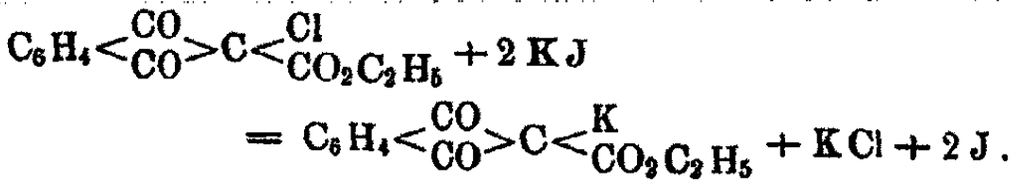
$C_{27}H_{14}O_6$. Ber. C 74.65, H 3.23.
Gef. » 74.00, » 3.54.

Chlordiketohydrindencarbonsäureäthylester.



wird erhalten durch Einleiten von Chlor in eine erkaltete wässrige Lösung von Natriumdiketohydrindencarbonsäureester. Krystallisirt aus Alkohol in zolllangen, farblosen Nadeln. Schmp. 72—74°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, wenig auch in Wasser.

In seinem Verhalten gegen Jodkalium gleicht der Chlordiketohydrindencarbonsäureester seinem Bromanalogen. Fügt man zu seiner Lösung in Alkohol alkoholische Jodkaliumlösung, so erfolgt die Bildung von Kaliumdiketohydrindencarbonsäureester unter Jodausscheidung.



[1]) Diese Berichte 33, 2435 [1900].

Durch Titration mit Thiosulfat wurde das Freiwerden zweier Atome Jod in der Reaction nachgewiesen.

Ber. 2 J 100.6 } bezogen auf das Gewicht
Gef. 2 J 99.1 } des angewandten Esters.

Gegen Kochen mit Wasser oder verdünnte Säuren ist der Chlordiketohydrindencarbonsäureester sehr beständig, im Gegensatz zu der entsprechenden Bromverbindung.

Beim Kochen mit der berechneten Menge Alkali geht er in Oxydiketohydrindencarbonsäureester über.

Oxydiketohydrindencarbonsäureäthylester,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\CO_2C_2H_5\end{matrix}.$$

Chlordiketohydrindencarbonsäureester wird mit der berechneten Menge verdünnter Natronlauge (¼-normal) erhitzt, die filtrirte gelbe Lösung mit Salzsäure gefällt und die erhaltene Verbindung aus Alkohol krystallisirt. Ein Ueberschuss von Alkali bewirkt syrupöse Fällung, infolge weiter gehender Zersetzung. Schöne Nadeln aus Alkohol. Schmp. 120°.

0.1894 g Sbst.: 0.4287 g CO_2, 0.0756 g H_2O.

$C_{12}H_{10}O_5$. Ber. C 61.54, H 4.31.
Gef. » 61.73, » 4.43,

Der Körper ist in Alkali mit gelber Farbe, die indessen bald verschwindet, löslich. — Seine alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violet.

Organ. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule. Berlin.

331. C. Liebermann und J. Landau: Ueber das Oxytrisdiketohydrinden.

(Eingegangen am 26. Juni 1901.)

Aus dem bei der Einwirkung von Jod auf Natriumdiketohydrindencarbonsäureester entstehenden Trisdiketohydrinden hatten Liebermann und Flatow[1]) durch Kochen mit Kali ein rothes Kaliumsalz und daraus eine rothe Säure gewonnen, deren Löslichkeit in Wasser mit rother Farbe ihr, im Hinblick auf etwaige analoge Derivate in der Cochenillesäurehydrindenreihe[2]) und demgemäss für die Erforschung der Carminsäure, ein besonderes Interesse verlieh. Die weitere Untersuchung ihrer rothen Säure hatten Liebermann und Flatow vorbehalten, sowohl wegen noch schwankender Analysenzahlen (71.7—72.9 pCt. C), als weil sie beobachtet hatten, dass die rothe

[1]) Diese Berichte 33, 2133 [1900]. [2]) Diese Berichte 33, 2442 [1890].

Säure durch blosses Umkrystallisiren aus bestimmten Lösungsmitteln die rothe Farbe verliert und nur noch schwach honiggelb erscheint. Die in Aussicht gestellte weitere Untersuchung lassen wir nun hier folgen.

Die soeben angeführte Umwandlung der rothen Säure haben wir jetzt nicht allein von Neuem beobachtet, sondern auch festgestellt, dass sich die schwach honiggelbe Verbindung sehr leicht wieder in die rothe zurückverwandeln lässt. Man kann diesen Vorgang sogar in folgender Weise zur Reinigung beider Verbindungen benutzen.

Die aus dem rothen, metallglänzenden Kaliumsalz gefällte und auf Thon vollständig getrocknete rothe Säure wird in sehr wenig siedendem Eisessig gelöst, aus dem sie sich nun beim Erkalten in schwach honiggelben Blättchen ausscheidet, die, ein zweites Mal ebenso umkrystallisirt, rein und fast farblos sind (Schmp. 225—228° unter Zersetzung). Alkalien, Ammoniak oder wässriges Pyridin lösen diese fast farblose Verbindung mit tief gelbrother Farbe, und Säuren scheiden nun aus dieser Lösung wieder die ursprüngliche rothe Säure aus. Durch Auswaschen mit 5-procentiger Salzsäure wird Letztere asche- bezw. pyridinfrei und beim Trocknen im Vacuum über Natronkalk völlig salzsäurefrei als ein tiefrothes Pulver erhalten, welches bei 218—219° (unter Zersetzung) schmilzt. Die rothe Säure ist in warmem Wasser leicht, in Chloroform schon in der Kälte spielend löslich und unterscheidet sich dadurch von ihrer honiggelben Umwandlungsform, welche sich in Wasser nicht löst und in Chloroform auch beim Sieden ziemlich schwer löslich ist; dagegen löst sich die gelbe Verbindung in Aceton leichter auf, als die rothe. Wird die rothe Säure in Aceton gelöst und Letzteres verdunsten gelassen, so krystallisirt die gelbe Säure aus. Durch Eisessig geht die rothe Verbindung zu ungefähr 60 pCt. in die gelbe über. Kocht man aber Letztere mit sehr stark verdünnter Essigsäure, so verwandelt sie sich wieder in die rothe. Die fast farblose Lösung der honiggelben Säure in Chloroform röthet sich bei Zusatz von Alkohol. Von den Eigenschaften der rothen Verbindung sei noch erwähnt, dass sie Wolle orange färbt, die gewöhnlichen oxydischen Beizen ungefärbt lässt, aber die Chrombeize ganz schwach orange anfärbt.

Wie die Analysen zeigen, sind beide Verbindungen gleich zusammengesetzt und besitzen die Formel $C_{27}H_{14}O_7$ eines Oxytrisdiketohydrindens.

Rothe Säure bei 105° getrocknet

0.1803 g Sbst.: 0.4762 g CO_2, 0.0491 g H_2O. — 0.1806 g Sbst.: 0.4751 g CO_2, 0.0547 g H_2O.

$C_{27}H_{14}O_7$. Ber. C 72.0, H 3.11.
Gef. » 72.03, 71.74, » 3.03, 3.35.

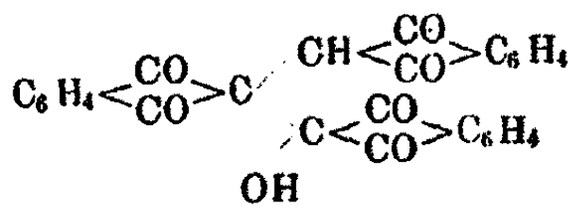
Gelbe Säure bei 105° getrocknet

0.1802 g Sbst.: 0.4764 g CO_2, 0.0516 g H_2O. – 0.1766 g Sbst.: 0.4649 g CO_2, 0.0509 g H_2O. — 0.1642 g Sbst.: 0.4358 g CO_2, 0.0482 g H_2O.

$C_{27}H_{14}O_7$. Ber. C 72.0, H 3.11.

Gef. » 72.10, 71.80, 72.16, » 3.18, 3.20, 3.25.

Höchstwahrscheinlich liegt in der wechselseitigen Umwandlung dieser Verbindungen eine Art Tautomerie vor, wie sie für eine Verbindung der folgenden Formel



leicht denkbar ist.

Diese Formel ist aus der Bildung der rothen Säure beim Kochen von Trisdiketohydrinden mit concentrirtem Alkali abgeleitet. Hierbei wird also ein Atom Sauerstoff und zwar aus der Luft aufgenommen. Man kann sich hiervon bei der Darstellung der Verbindung aus dem (farblosen) Trisdiketohydrinden leicht überzeugen, indem die Färbung der Lösung von der Mündung des Gefässes nach unten fortschreitet. Auch vollendet sich die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur erst nach 1—2-tägigem Stehen an der Luft.

Diese Erkenntniss führte uns dazu, den Vorgang der Reaction des Kali's auf Trisdiketohydrinden nochmals etwas eingehender zu studiren. Beim Schütteln von feinvertheiltem Trisdiketohydrinden mit titrirtem Alkali ($^1/_{10}$-n-Kalilauge) bei Zimmertemperatur ergab sich, dass die Lösung bis zum neutralen Salz zwei Moleküle Alkali erfordert, was mit der Formel des Trisdiketohydrindens sehr gut stimmt. Wie früher (l. c.) festgestellt, fällt aus dieser Lösung auf Zusatz von Säure noch das Trisdiketohydrinden unverändert aus. Auch wenn man diese Lösung kocht, geht sie nicht in das goldglänzende Kaliumsalz über, welches der rothen Säure von Liebermann und Flatow angehört. Zur Bildung des Letzteren ist vielmehr ein beträchtlicher Ueberschuss an Alkali und der gleichzeitige Zutritt von Luft erforderlich.

Indessen erleidet auch die Lösung von Trisdiketohydrinden mit nur zwei Mol. Alkali beim Kochen eine sehr bemerkenswerthe Reaction. Es findet nämlich nach einiger Zeit Ausscheidung hübscher rother Nädelchen — etwa 20 pCt. vom angewendeten Trisdiketohydrinden — statt. Sie sind durch ihre ungemeine Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln, ihre Schwerschmelzbarkeit und die sehr characteristischen Reactionen gegen concentrirte und rauchende Schwefelsäure ohne Weiteres als das von Roser[1]) entdeckte und von Gabriel

[1]) Diese Berichte 17, 2744 [1884].

und Leupold[1]) genauer definirte Isoäthindiphtalid erkennbar. Zum Ueberfluss haben wir die Verbindung noch analysirt.

0.2007 g Sbst.: 0.5470 g CO_2, 0.0620 g H_2O.

$C_{18}H_{10}O_4$. Ber. C 74.50, H 3.40.
Gef. » 74.33, » 3.43.

Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Kochen des Trisdiketohydrindens mit wässriger Sodalösung, wobei sie sich allmählich aus der braunen Lösung abscheidet. Trisdiketohydrinden spaltet sich also beim Kochen seines neutralen Alkalisalzes, oder in Sodalösung, wenigstens theilweise unter nachträglicher Condensation der Spaltstücke zu Isoäthindiphtalid. Es zeigt sich hier wieder, wie complicirt die hier in Rede stehenden Verbindungen oft reagiren können.

Dem goldglänzenden Kaliumsalz, welches zu der jetzt als Oxytrisdiketohydrinden erkannten rothen Säure gehört, hatten Liebermann und Flatow die Formel eines Dikaliumsalzes des Trisdiketohydrindens $C_{27}H_{12}O_6K_2$ gegeben, namentlich wegen einiger Kaliumbestimbestimmungen:

$C_{27}H_{12}O_6K_2$. Ber. K 15.34.
Gef » 14,69, 14.64, 14.41.

obwohl diese eigentlich etwas zu wenig Kalium ergeben hatten. Nach dem Vorstehenden ist dieses Salz nicht mehr als das des farblosen Trisdiketohydrindens, sondern des rothen Oxytrisdiketohydrindens zu betrachten. Thatsächlich stimmen auch die obigen Zahlen besser zu der um ein Sauerstoffatom reicheren Formel, welche 14.82 pCt. Kalium verlangt. Vorsichtshalber haben wir das Kaliumsalz nochmals, und zwar vollständig, durchanalysirt:

0.1831 g Sbst.: 0.4113 g CO_2, 0.0455 g H_2O. — 0.1771 g Sbst.: 0.0583 g K_2SO_4.

$C_{27}H_{12}O_7K_2$. Ber. C 61.56, H 2.26, K 14.82.
Gef. » 61.26, » 2.71, » 14.74.

Eine neue Baryumbestimmung im Baryumsalz ergab gleichfalls etwas weniger Baryum als früher, doch ist dieses Salz weniger maassgebend, da es schwer ganz frei von Baryumcarbonat zu erhalten ist.

0.1725 g Sbst.: 0.0671 g $BaSO_4$. — 0.2093 g Sbst.: 0.0740 g $BaSO_4$.

$C_{27}H_{12}O_7Ba$. Ber. Ba 23.47. Gef. Ba 22.91, 22.24.

Der bei der Umwandlung des Trisdiketohydrindens in Oxytrisdiketohydrinden zu Hydroxyl oxydirte Wasserstoff ist tertiär gebunden.

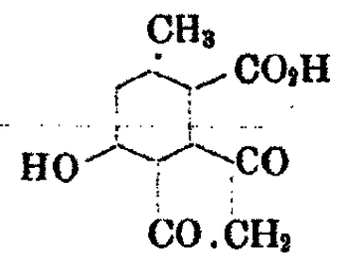
[1]) Diese Berichte 31, 1272 [1898] und 32, 2436 [1899].

332. C. Liebermann und J. Landau: Ueber Carminonverbindungen.

(Eingegangen am 26. Juni 1901.)

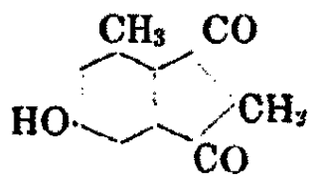
Die vorstehende, sowie die Arbeit von Liebermann und Flatow[1]) über Trisdiketohydrinden und die von J. Landau[2]) über die Ester und Diketohydrindenverbindungen der Cochenillesäure bilden Vorarbeiten zu weiteren Untersuchungen, welche wir über die Ketohydrindenderivate der Cochenillesäure auszuführen beabsichtigten. Wie das Nachstehende zeigen wird, sind wir in der Verfolgung des Gegenstandes ein gutes Stück weiter gediehen, wenn man die Schwierigkeit der Beschaffung grösserer Mengen des Ausgangsmaterials — der Cochenillesäure — mit in Rechnung zieht. Wir haben dabei immer von Neuem fast vollständigen Parallelismus, sowohl der Verbindungen, wie des Verhaltens der vom Cochenillesäureester stammenden Hydrindenderivate mit den vom einfachen Phtalsäureester ausgehenden festgestellt. Wo Farbenerscheinungen an den letzteren Verbindungen beobachtet sind, haben wir solche auch an den entsprechenden Derivaten der Cochenillesäure in gleicher Weise gefunden. Darüber hinausgehende Farbreactionen, welche sich mehr denen der Carminsäure nähern, haben wir aber bei den Cochenillesäurederivaten noch nicht erzielt. Dies liegt wohl daran, dass wir für die Ueberführung in die Diketohydrindenform eine vollständig, auch bezüglich ihres Phenolhydroxyls veresterte Cochenillesäure anzuwenden gezwungen sind und dass es uns bisher nicht geglückt ist, nach stattgehabter Ueberführung in die Diketohydrindenform die Veresterung wieder völlig aufzuheben, während ja gerade von dem freien Hydroxyl und Carboxyl ein gut Theil des Farbstoffcharakters der Carminsäure abhängt. Möglich, obwohl weniger wahrscheinlich, wäre es aber auch, dass wir von den drei benachbarten Carboxylen der Cochenillesäure noch zwei unrichtige zur Diketohydrindengruppe verbunden haben[3]).

In den unten folgenden Formeln haben wir letztere Möglichkeit vorläufig unberücksichtigt gelassen, um den Gegenstand nicht noch mehr zu compliciren. Für diesen Fall wäre statt der unten angenommenen Formel der Carminoncarbonsäure die folgende zu setzen:

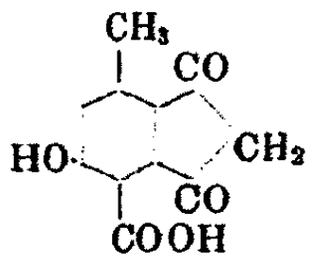


[1]) Diese Berichte 33, 2433 [1900].
[2]) Diese Berichte 33, 2442 und 2446 [1900].
[3]) Diese Berichte 33, 2447 [1900].

Die in Folgendem zu beschreibenden Verbindungen enthalten soviel verschiedene Stücke, die bei der Benennung auszudrücken sind, dass ihre Nomenclatur äusserst schleppend werden würde. Wir schlagen deshalb zur Vereinfachung der Namenbildung vor, den in ihnen immer wiederkehrenden Rest des Cochenillesäurediketohydrindens minus einer Carboxylgruppe:



als Carminon, das Cochenillesäurediketohydrinden selbst:

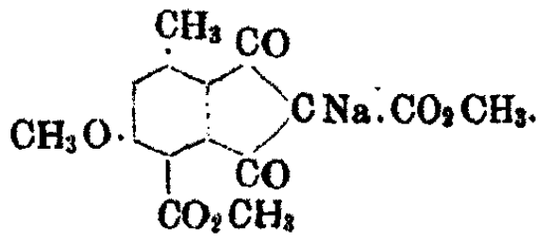


demnach als Carminoncarbonsäure zu bezeichnen.

Da für die Materialbeschaffung die Ausbeuten hier eine grosse Rolle spielen, so sei in Ergänzung des Früheren hier zunächst eine verbesserte Darstellungsweise des Cochenillesäuretetramethylesters mitgetheilt. Dieselbe besteht darin, dass man, statt vom Silbersalz der Cochenillesäure auszugehen, ähnlich wie es Druce Landers[1]) empfiehlt, eine innige trockene Mischung von Cochenillesäure (1 Mol.) und Silberoxyd (3—4 Mol.) mit überschüssigem Jodmethyl im Einschmelzrohr längere Zeit auf 100° erhitzt. Bei 25-stündigem Erhitzen lassen sich aus dem Reactionsgemisch, auf dem früher beschriebenen Wege[2]), ohne Weiteres 80 pCt. der theoretisch berechneten Menge an Tetramethylester gewinnen, während die nicht veresterte Cochenillesäure noch als solche, neben dem Ester, vorhanden ist und durch Waschen des Aetherauszuges mit verdünnter Sodalösung in Letztere übergeht und wiedergewonnen werden kann. Dies Verfahren ist weit bequemer und ergiebiger als das durch vorgängige Darstellung des Silbersalzes.

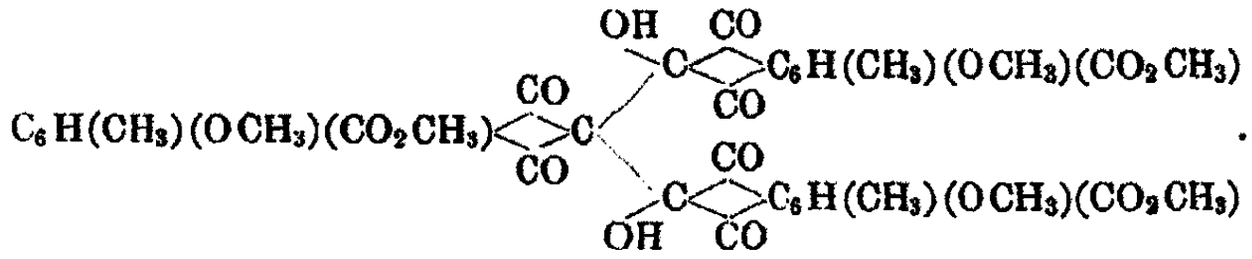
[1]) Chem. Centralblatt 1900 I, 454.
[2]) Diese Berichte 33, 2444 [1900].

Einwirkung von Halogenen auf Natriumcarminondicarbonsäuretrimethylester,



1. Einwirkung von Jod.

Dioxytriscarminoncarbonsäuredimethylester,



Zu der in einem Kolben befindlichen, auf 60—80° gehaltenen Lösung von 2 g Natriumcarminondicarbonsäuretrimethylester (1 Mol.-Gew.) in 500 ccm Wasser werden 0.8 g (1 At.-Gew.)[1]) feinst gepulverten Jods in kleinen Antheilen zugesetzt. Das Jod ballt dabei etwas zusammen und verschwindet erst nach etwa 1½-stündigem Erwärmen und öfterem Umschütteln bei obiger Temperatur. Die Lösung wird dabei milchig und scheidet beim Abkühlen oder Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure die neue Verbindung als weissen, flockigen Niederschlag ab, der auf Thon getrocknet, in Benzol gelöst und durch Ligroïn gefällt wird. Er bildet ein jodfreies, weisses Pulver von unscharfem Zersetzungspunkt 175°, das, ausser in Wasser und Ligroïn, in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist.

Substanzen aus zwei gesonderten Darstellungen, bei 110° getrocknet, ergaben:

0.1772 g Sbst.: 0.3920 g CO_2, 0.0696 g H_2O. — 0.1859 g Sbst.: 0.4135 g CO_2, 0.0680 g H_2O.

$C_{39}H_{32}O_{17}$. Ber. C 60.23, H 4.14.
Gef. » 60.33, 60.66, » 4.36, 4.06.

Eine Methylbestimmung nach Zeisel ergab:

0.2521 g Sbst.: 0.4809 g AgJ.

$C_{39}H_{32}O_7$. Ber. für 6 Methyle: CH_3 11.64. Gef. CH_3 12.16.

Die Verbindung verhält sich gegen überschüssiges Alkali ziemlich analog dem Trisdiketohydrinden. Sie löst sich in kaltem Alkali mit gelber Farbe, die beim Schütteln der heissen Lösung mit Luft cochenilleroth wird. Aus dieser Lösung fällt die Substanz durch Säuren nicht mehr unverändert, sondern als rother Niederschlag aus, der in

---

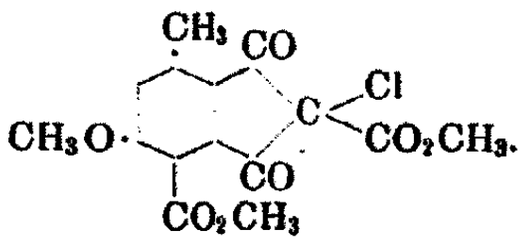
[1]) Mehr Jod giebt keine besseren Resultate und zu Verschmierungen Anlass.

reinem Wasser mit rother Farbe löslich ist und Wolle rosa färbt. Von den Beizen färbt er nur die Chrombeize mit schwach rosenrother Farbe.

Die Zusammensetzung der durch die Einwirkung des Jods auf den Natriumcarminondicarbonsäureester entstandenen Substanz entspricht einem Trisdiketohydrindenanalogen der Cochenillesäure, zu dem durch die Oxydationswirkung des Jods zwei Sauerstoffatome hinzugekommen sind. Ob diese in der Verbindung wie in der obigen Formel als Hydroxyle oder etwa ätherartig die drei Moleküle zusammenhaltend anzunehmen sind, bleibt vorläufig unentschieden.

2. Einwirkung von Chlor.

Chlorcarminondicarbonsäuretrimethylester,



Beim Einleiten von Chlor in die kalt gehaltene wässrige Lösung des Natriumcarminondicarbonsäuretrimethylesters scheidet sich quantitativ ein körniger Niederschlag aus, der auf Thon völlig getrocknet und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird. Farblose Nadeln vom Schmp. 165—166°.

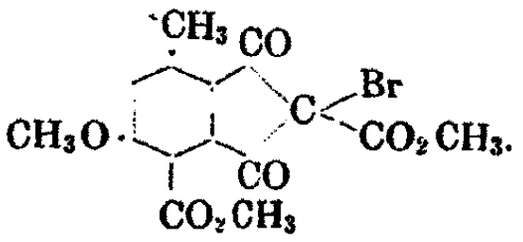
0.1636 g Sbst.: 0.3211 g CO_2, 0.0607 g H_2O. — 0.1528 g Sbst.: 0.0652 g AgCl.

$C_{15}H_{13}O_7Cl$. Ber. C 52.86, H 3.82, Cl 10.42.
Gef. » 53.52, » 3.99, » 10.55.

Beim Kochen mit Wasser wird Salzsäure abgespalten.

3. Einwirkung von Brom.

Bromcarminondicarbonsäuretrimethylester.



Da die der vorigen analoge Bromverbindung gegen Wasser noch viel empfindlicher ist, stellt man sie dar, indem man zu Natriumcarminondicarbonsäuretrimethylester, der in seinem 25-fachen Gewicht Schwefelkohlenstoff suspendirt ist, in Schwefelkohlenstoff gelöstes Brom bis zur bleibenden Braunfärbung zufügt. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs entfernt man durch schnelles Auswaschen mit kaltem Wasser das gebildete Bromnatrium und krystallisirt die auf Thon gut getrocknete Krystallmasse aus frisch entwässertem Methylalkohol um. Man erhält hübsche Nadeln vom Schmp. 168—170°.

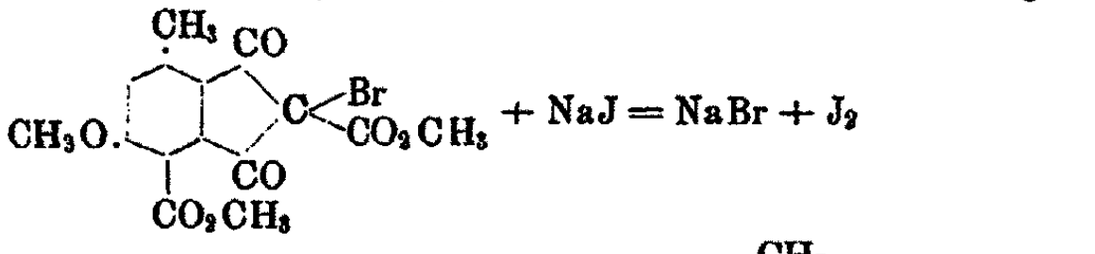
0.1872 g Sbst.: 0.3180 g CO_2, 0.0563 g H_2O. — 0.1580 g Sbst.: 0.0755 g AgBr.

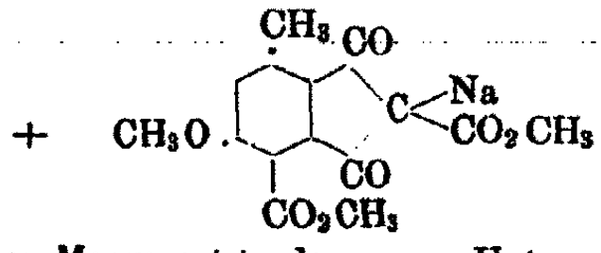
$C_{15}H_{13}O_7Br$. Ber. C 46.75, H 3.37, Br 20.77.
Gef. » 46.33, » 3.34, » 20.33.

Die Verbindung ist in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich, in Wasser unlöslich. Durch kochendes Wasser verliert sie so leicht Brom, dass ein Theil desselben bereits abgespalten wird, wenn man nicht ganz wasserfreien Alkohol zum Umkrystallisiren benutzt. Aus diesem Verhalten des Broms (bezw. Chlors) geht hervor, dass die Halogene in den vorgenannten Verbindungen nicht im Benzolkern, sondern nur an der in der Formel angenommenen Stelle sitzen können.

Die entsprechende Bromverbindung $C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}Br\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$ des gewöhnlichen Diketohydrindens hat Hr. L. Flatow (siehe dessen Abhandlung in diesem Heft) aufgefunden und zugleich die merkwürdige Thatsache beobachtet, dass sie mit Jodnatrium unter Jodausscheidung ihr Bromatom gegen Natrium austauscht, sodass Natriumdiketohydrindencarbonsäureester entsteht. Genau die analoge Reaction konnten wir bei unserer Verbindung beobachten, und damit einen neuen Beweis für die Gleichartigkeit des Baues unserer Verbindungen mit denen des Diketohydrindens führen.

Molekulare Mengen Bromcarminondicarbonsäuretrimethylester und Jodnatrium wurden jedes für sich in Methylalkohol gelöst und zusammengegossen, wobei Braunfärbung, von freigewordenem Jod, eintritt. Die Lösung wurde zur Trockne gedampft, mit ganz wenig kaltem Wasser etwa überschüssiges Jodnatrium herausgelöst und der Rückstand zum Trocknen auf Thon gestrichen. Durch etwas absoluten Methylalkohol konnte etwaige unveränderte Bromverbindung entfernt wurden, dann wurde mit Chloroform und Schwefelkohlenstoff gewaschen und so auch von freiem anhaftendem Jod befreit. Der schön gelbe Rückstand zeigte alle Eigenschaften des Natriumcarminondicarbonsäuretrimethylesters, welches daher nach der Gleichung:





und auch in nahezu theoretischer Menge entstanden war. Unter geeigneter Modification des Versuches haben wir dann auch die frei-

gewordene Jodmenge titrimetrisch bestimmt und in annähernder Uebereinstimmung zu obiger Gleichung statt der berechneten 65.9 pCt. Jod — 62.2 pCt. Jod gefunden. Diese recht merkwürdige Reaction eines Bromaustausches gegen Natrium rührt offenbar daher, dass das Brom tragende Kohlenstoffatom mit drei Carbonylen verbunden ist.

In anderer Weise, aber gleich leicht, wird auch das Brom aus dem Bromcarminondicarbonsäureester durch wässrigen Methylalkohol herausgenommen. Hierzu wurde die Bromverbindung mit ihrem 80-fachen Gewicht gleicher Volume Methylalkohol und Wasser im Rohr 5 Stunden auf 100° erhitzt.

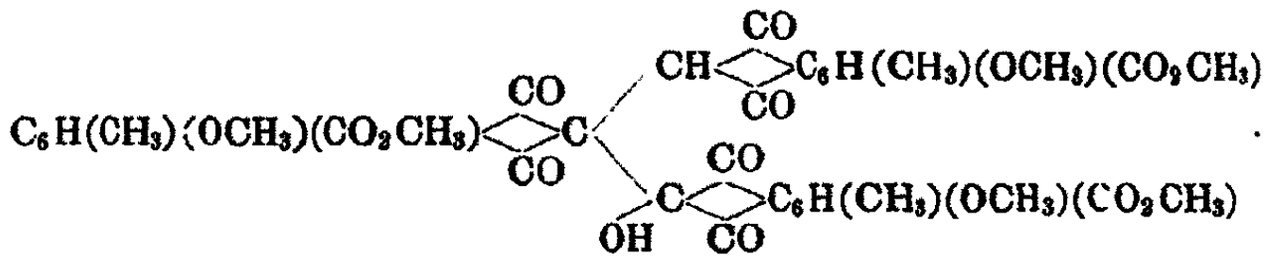
Die neue Verbindung, welche dann theils im Rohre ausgeschieden ist, theils durch Wasserzusatz ausgefällt wird, wird durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn gereinigt. Sie stellt ein bromfreies, weisses Pulver vom Zersetzungspunkt 275—276° dar.

Substanzen von verschiedenen Darstellungen ergaben:

0.1285 g Sbst.: 0.2914 g CO_2, 0.0518 g H_2O. — 0.1830 g Sbst.: 0.4118 g CO_2, 0.0705 g H_2O.

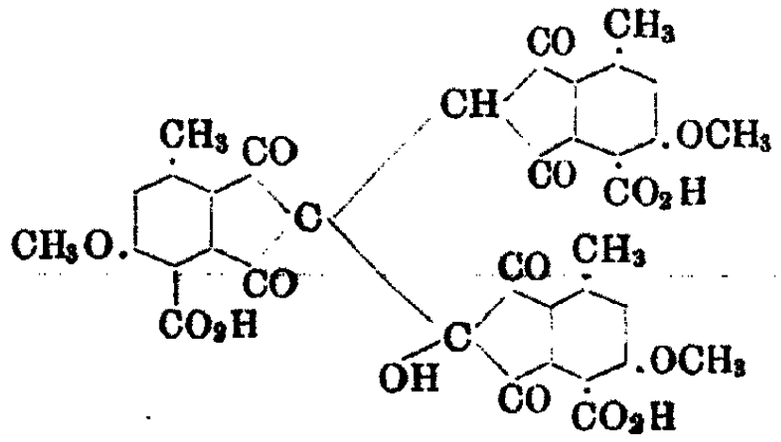
$C_{39}H_{32}O_{16}$. Ber. C 61.90, H 4.20.
Gef. » 61.84, 61.37, » 4.47, 4.28.

Die Analysen stimmen am besten zu einem Oxytriscarminoncarbonsäuredimethylester:



Da aber noch einige andere Formeln, namentlich aber eine andere gegenseitige Bindung der Carminonmoleküle nicht ausgeschlossen sind, können wir dieser Formel noch keinen allzu grossen Werth beilegen.

Oxytriscarminonmethylestercarbonsäure,



Die eben besprochene bromfreie Verbindung ist in kaltem Alkali mit braungelber Farbe löslich. Kocht man sie aber, nach dem An-

schlämmen mit wenig Wasser, mit etwas starker Kalilauge, so giebt sie eine cochenillerothe Lösung, die weit röther, als die mit der entsprechenden Verbindung des Diketohydrindens entstehende ist. Beim Ansäuern fällt die Substanz als rother, bald abblassender Niederschlag, der frisch gefällt in reinem kaltem Wasser mit schön rother Farbe löslich ist, nach dem Trocknen sich aber auch in siedendem Wasser nicht mehr vollständig löst. Er färbt Wolle schwach röthlich, von den Beizen die Chrombeize, aber nur äusserst schwach, rosa.

Die Verbindung scheint in zwei ganz ähnlichen tautomeren, in einander überführbaren Modificationen aufzutreten, wie dies für das Oxytrisdiketohydrinden in der vorstehenden Abhandlung gezeigt worden ist. Doch sind die Unterschiede der Tautomeren hier weniger scharf ausgeprägt. So schied sich die rothe Verbindung aus ihrer rothen Lösung in sehr wenig Aceton, in dem sie spielend löslich ist, bei 12-stündigem Stehen über Wasser als gelbliche Masse aus, die, in einer Mischung von Aceton und Benzol gelöst und durch Ligroïn gefällt, nur eben noch ganz schwach gelbliche Flocken darstellte (Analyse I). In Wasser, bezw. verdünntem Alkali lösen sich diese wieder mit der früheren cochenillerothen Farbe auf. Die aus dieser alkalischen Lösung mit Säuren gefällten rothen Flocken wurden zur Analyse (II) mit 2 procentiger Salzsäure ausgewaschen und dann bei 110° getrocknet, wobei ihre rothe Farbe allerdings schon wieder etwas zurückging.

0.1992 g Sbst.: 0.4430 g CO_2, 0.0785 g H_2O. — 0.2004 g Sbst.: 0.4440 g CO_2, 0.0770 g H_2O.

$C_{36}H_{26}O_{16}$. Ber. C 60.50, H 3.64.
Gef. » 60.65, 60.42, » 4.37, 4.26.

Die in der Ueberschrift angenommene Formel dieser Verbindung, wonach sie durch Verseifung der Carboxymethylgruppen der vorhergehenden entstanden betrachtet wird, stützt sich auf Methylbestimmungen, welche das Vorhandensein von nur noch je einer Methylgruppe pro Carminonrest ergaben. Für die Bestimmungen kamen Substanzen getrennter Darstellung zur Anwendung.

0.3222 g Sbst.: 0.3335 g AgJ — 0.2542 g Sbst.: 0.2665 g AgJ.

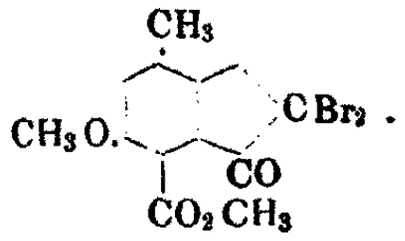
$C_{36}H_{26}O_{16}$. Ber. für 3 CH_3: CH_3 6.3. Gef. CH_3 6.3, 6.6.

Aus der Jodwasserstoffsäurelösung von diesen Bestimmungen liess sich durch Fällen mit schwefligsaurem Wasser die entmethylirte Substanz als farbloser Niederschlag isoliren. Die Analyse zeigte, dass gleichzeitige Reduction eingetreten ist. Wegen Mangels an Substanz haben wir den Gegenstand nicht weiter verfolgt.

Bei einem Versuch der Entmethylirung der rothen Säure nach der Methode von Hartmann und Gattermann[1]) mittels Aluminiumchlorids gelangten wir zu keinem brauchbaren Resultat.

[1]) Diese Berichte 25, 3531 [1892].

Dibromcarminoncarbonsäuredimethylester,



Die weitere Bromirung des Bromcarminondicarbonsäuretrimethylesters schien von Interesse, weil man hoffen durfte zu Substanzen zu gelangen, welche dem α- und β-Bromcarmin sehr nahe stehen würden; ist doch nach unserer Nomenclatur α-Bromcarmin [1]) nichts anderes als Tetrabromcarminon.

Bromcarminondicarbonsäuretrimethylester wurde mit einer reichlichen Menge 50-procentiger Essigsäure und einem grossen Ueberschuss an Brom 5—10 Minuten gekocht und dann das überschüssige Brom weggekocht. Auf vorsichtigen Wasserzusatz fällt die neue Substanz in hübschen, farblosen Nadeln aus, die aber erst durch nochmaliges Umkrystallisiren aus wässriger Essigsäure völlig rein und sehr glänzend erhalten wurden. Sie schmelzen bei 141—143°.

0.1968 g Sbst.: 0.2784 g CO_2, 0.0478 g H_2O. — 0.1770 g Sbst.: 0.1642 g AgBr.

$C_{13}H_{10}O_5Br_2$. Ber. C 38.42, H 2.46, Br 39.40.
Gef. » 38.58, » 2.69, » 39.41.

Die Verbindung scheidet aus alkoholischer, mit Essigsäure angesäuerter Jodnatriumlösung Jod aus. Nach 3—5-stündigem Stehen wurde die mit Wasser stark verdünnte Lösung mit Thiosulfat titrirt. Die ausgeschiedenen Jodmengen waren beträchtlich, aber nicht constant (76 pCt. und 84 pCt. Jod).

Beim Verdünnen der Reactionsmischung mit Wasser fällt eine bromfreie Substanz aus, welche mit der aus Bromcarminondicarbonsäuretrimethylester durch Kochen mit wässrigem Methylalkohol erhaltenen, grosse Aehnlichkeit zeigt, und sich namentlich auch beim Kochen mit Alkali mit rother Farbe löst. Jedenfalls beweist die Ueberführung in eine bromfreie Substanz, dass die in dem Dibromcarminoncarbonsäuredimethylester enthaltenen beiden Bromatome nicht im Benzolkern stehen, dessen eines noch ersetzbares Wasserstoffatom also, offenbar durch die Anwesenheit der Methoxylgruppe, gegen die Bromsubstitution auffallend geschützt ist. Hierdurch ist die obige Formel des Dibromcarminoncarbonsäuredimethylesters endgültig bewiesen.

Besser als durch Methylalkohol allein lässt sich dem Dibromcarminoncarbonsäuredimethylester das Brom durch Kochen mit Silberoxyd in methylalkoholischer Lösung entziehen. Zu diesem Zwecke erhitzt man

[1]) siehe über dessen Constitution diese Berichte 30, 1736 [1897].

die in Methylalkohol gelöste Substanz mit ihrem zehnfachen Gewicht frisch gefällten, alkoholfeuchten Silberoxyds im Einschmelzrohr bei 100°, wobei zur Vollendung der Reaction etwa 20 Stunden erforderlich sind. Die von dem Gemisch von Silberoxyd und Bromsilber abfiltrirte alkoholische Lösung versetzt man mit wenig verdünnter Salpetersäure und fällt dann die entstandene Verbindung mit Wasser aus. Dieselbe ist meist nicht gleich vollständig bromfrei, wird es aber durch mehrfache fractionirte Fällung ihrer Benzollösung mit Ligroïn. Weisse, krystallinisch-flockige Fällung, unlöslich in kaltem Alkali, heiss mit schwach gelber Farbe löslich.

Die Analyse führte noch zu keiner brauchbaren Formel.

Thatsächlich bilden also die beiden Bromatome im Dibromcarminoncarbonsäuredimethylester dieselbe charakteristische Gruppe $>CBr_2$, wie sie für zwei der vier Bromatome des α-Bromcarmins feststeht.

Es liegt daher hier bereits eine beträchtliche Annäherung der synthetischen Verbindung an die aus dem natürlichen Cochenillefarbstoff stammenden Bromcarmine vor, die dadurch noch weiter bestätigt wird, dass auch die Bromcarmine aus Jodkaliumlösung Jod frei machen; α-Bromcarmin schnell und sehr reichlich, β-Bromcarmin langsam und in viel geringerer Menge. Die auffallendste Analogie beider Verbindungsgruppen zeigt sich aber in Folgendem:

Bereits vor längerer Zeit hat der Eine von uns (Liebermann) in Gemeinschaft mit Dr. S. Fränckel nicht ganz zum Abschluss gebrachte und deshalb bisher nicht veröffentlichte Versuche am α-Bromcarmin angestellt, deren Absicht es war, die prachtvoll cochenillerothe Färbung und das ihr zu Grunde liegende Product aufzuklären, welches aus α-Bromcarmin beim Aufkochen mit Soda entsteht. Diese Reaction ist bereits von v. Miller und Rhode[1]) beobachtet und theilweise bearbeitet worden, und sie haben schon gefunden, dass sich neben dem Farbstoff bei der Reaction Bromoform und Dibromoxyhomophtalsäure als Spaltungsproducte des α-Bromcarmins bilden. Den Farbstoff selbst sowie ein angebliches Leukoproduct desselben haben sie nicht näher untersucht.

An dem Farbstoff fiel es dem Einen von uns und Fränckel besonders auf, dass so schön roth er auch aus seiner cochenillerothen Lösung in Soda durch Zusatz von Mineralsäuren fiel, er durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn, und namentlich bei mehrmaliger Wiederholung dieser Reinigung, so gut wie farblos (schwach fleischfarben) erhalten wird. In Wasser ist diese Substanz ebenso unlöslich wie der rothe Farbstoff, aber in Soda oder schwachem Alkali löst sich die farblose Substanz wieder mit der ersten intensiv

[1]) Diese Berichte 26, 2651 und 2663 [1893].

carminrothen Farbe auf und fällt daraus bei Säurezusatz in den ursprünglichen carminrothen Flocken. In absolutem Alkohol oder Aceton löst sich die farblose Substanz mit schwach gelber Farbe. Erst wenn man zu dieser Lösung eine bestimmte Menge Wasser zugiebt, schlägt plötzlich die gelbe Farbe in die carminrothe über. Hier liegen also zwei den früher besprochenen ganz ähnliche Umwandlungsformen vor. Als eine wichtige Thatsache darf daher hier wohl hervorgehoben werden, dass jetzt eine Anzahl charakteristischer Reactionen die drei Gruppen der Trisdiketohydrindene, der Carminone und der Bromcarmine umschliesst.

Den Farbstoff aus α-Bromcarmin und Soda stellt man am besten so dar, dass man in eine siedende Sodalösung — 125 g wasserfreies Natriumcarbonat pro L — feingepulverten α-Bromcarmin einträgt und etwa 1—2 Minuten im Kochen erhält. Am besten arbeitet man den umzusetzenden α-Bromcarmin in kleinen Portionen von 1—3 g nach einander auf, die man jedesmal in etwa ihr 10—15-faches Gewicht obiger Sodalösung einträgt. Die Lösungen hält man noch etwa 1/4 Stunde bei 50—60°, lässt dann erkalten und fällt mit überschüssiger Salzsäure. Der Farbstoff wird abfiltrirt; im Filtrat befindet sich die Dibromoxybomophtalsäure, die man durch Ausäthern gewinnen kann. Ein mit zu viel Bromcarmin auf einmal ausgeführter und daher ungünstiger verlaufener Versuch lieferte 11 g Farbstoff und 11 g Dibromoxyhomophtalsäure. Der Farbstoff ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol. Wolle färbt er braunroth, von den Beizen die Chrombeize schwach rosenroth. Der rothe Farbstoff fällt amorph, und auch in der farblosen Modification, durch Fällen der Benzollösung mit Ligroïn, erhält man ihn nicht krystallisirt.

Zahlreiche Analysen des Farbstoffs aus getrennten Darstellungen stimmten unter sich nicht genügend überein, um die sichere Ableitung einer Formel zu gestatten, und seien hier nur der Vollständigkeit wegen mitgetheilt:

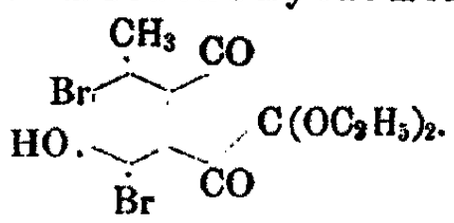
	a) fast farblose Modification					b) rothe Modification	
C	36.7	36.1	37.2	37.3	36.3	C	38.1
H	1.9	1.9	1.8	1.7	2.2	H	2.1
Br	45.1	43.9	46.0	46.5	44.0	Br	44.1.

Die Salze mit Toluidin und Benzylamin sowie eine Acetylverbindung ergaben kein besseres Resultat. Soviel steht aber fest, dass zwei von den vier Bromatomen des α-Bromcarmins, offenbar die der $>CBr_2$-Gruppe, ausgetreten sind. Ob dann mehrere Dibromcarminonreste

mit einander ohne Ersatz, oder durch eine Sauerstoff- oder etwa gar eine >CH(OH)-Gruppe (unter Mitwirkung des bei der Reaction entstandenen Bromoforms) gebunden zusammengetreten sind, muss vorläufig unentschieden bleiben.

Diesen leichten Austritt der genannten beiden Bromatome des α-Bromcarmins haben wir noch in einem anderen Falle constatiren können. Wir konnten dieselben nämlich in folgender Weise durch zwei Aethoxyle austauschen.

Dibromdiäthoxycarminon,



2 g α-Bromcarmin werden in siedendem Alkohol gelöst, ca. 3 g trocknes Silberoxyd zugegeben und 1 Stunde im Sieden erhalten. Hiernach lässt sich die vorher nicht filtrirbare Lösung klar filtriren. Beim abfiltrirten Silberoxyd befindet sich viel Bromsilber. Zum alkoholischen Filtrat setzt man etwas verdünnte Salpetersäure und dann langsam Wasser hinzu, wodurch die neue Substanz in hübschen gelben Nadeln ausfällt, die auf dieselbe Weise umkrystallisirt werden. Ausbeute reichlich. Schmp. 182—184°. In Alkali und beim Kochen mit Soda mit gelber, nicht mit cochenillerother Farbe löslich. Färbt Wolle schwach gelblich, Beizen nicht.

0.1852 g Sbst.: 0.2719 g CO_2, 0.0616 g H_2O. — 0.1769 g Sbst.: 0.2610 g CO_2, 0.0599 g H_2O. — 0.1740 g Sbst.: 0.1542 g AgBr. — 0.1732g Sbst.: 0.1546 g AgBr.

$C_{14}H_{14}O_5Br_2$. Ber. C 39.81, H 3.32, Br 37.91.
Gef. » 40.04, 40 23, » 3.69, 3.75, » 37.70, 37.98.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

Berichtigungen.

Jahrgang 34, Heft 9, S. 1685, Z. 2 v. u. lies: »**Aethylenbindung**« statt »Aethylenbildung«.

Jahrgang 34, Heft 9, S. 1904, Z. 1 v. o. lies in der Lücke: »**Chlorblei**«.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Sitzung vom 8. Juli 1901.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Blatter, Fritz, Charlottenburg;
Roure, Louis, Grasse;
Czerkis, Max, Zürich;
Mayer, Otto, Freiburg i/B.;
Naegell, Heinr., »
Emster, Konrad van, »
Knoop, Dr. Franz, »
Koburger, Julius, »
Korte, R., Heidelberg;
Nordenskyöld, J., Stockholm;
Ginzberg, Dr. Alex., St. Petersburg;
Koch, Gustav, Poppelsdorf;
Meerwein, Hans, Bonn;
Hahn, Carl, »
Rauff, Georg, »
Kirnberger, Carl, »
Greiffenberg, Albrecht, Bonn;
Graff, Joachim, »
Rössler, Hubert, »
Tyrer, Thom. T., Stratford;
Hartmann, Karl, Berlin;
Ubbelohde, Leo, »
Neumann, Dr. Richard, Wien;
Bertsch, Ernst, Gundershofen;
Ross, Bennet B., Berlin;
Granichstädten, Dr. Emmerich, Zürich;
Warunis, Theodor, Berlin;
Dörpinghaus, Theodor, »
Schill, Emil, »
Kraft, Willy, »
Meyer, Franz, Andreas, »
Seifart, Dr. Alfred, Hirschberg;

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Rhomberg, Viktor, Dornbirn (Vorarlberg) (durch G. Rhode und L. Wacker);
Niederführ, H. H., Berlin W., Lutherstr. 29 (durch H. Herzfeld und H. Alexander);
Buchner, Prof. Dr. Hans, München, Hygien. Inst., Pettenkoferstr. 34 (durch R. Albert und E. Buchner);
Woudstra, Hermann Wybe, Leiden, Vreewyk Middenstraat 14,
Mol, D., Leiden, Gececht 14,
} durch N. Franchimont und J. Montagne;
Mouilpied, Alfred de, Halle a/S., Harz 48 (durch J. Volhard und D. Vorländer);

Petersen, Dr. Julius, Kopenhagen, Upsalagade 12² (durch T. Christensen und Joh. Fogh);
Wedemeyer, Dr. Konrad, Altona, Gr. Elbstr. 53a (durch E. Knoevenagel und C. Arnold).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp; herausgegeben von G. Bodländer. Für 1887. Heft IV. Braunschweig 1901.
197. Karl Dieterich, Helfenberger Annalen 1900, Band XIII, Berlin 1901.
974. M. M. Richter, Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen, Supplement I, Hamburg und Leipzig 1901.
1087. Rud. v. Jaksch, Klinische Diagnostik innerer Krankheiten mittels bakteriologischer, chemischer und mikroskopischer Untersuchungsmethoden, 5. Auflage, Berlin und Wien 1901.

Der Vorsitzende: E. Fischer. Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

333. William Henry McLauchlan: Ueber die Darstellung einiger Sulfoxyarseniate.

(Eingegangen am 24. Mai 1901.)

I. Ammoniumsulfoxyarseniate.

Die Existenz des Ammoniumsulfoxyarseniates wurde zuerst von McCay [1]) in einer Lösung nachgewiesen, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Arsenpentasulfid gewonnen war. Das tertiäre Ammoniummonosulfoxyarseniat wurde dagegen zuerst von Weinland und Rumpf [2]) dargestellt, die es durch Zufügen von Ammoniak zu arseniger Säure und Erhitzen der Lösung mit Schwefel in Druckflaschen erhielten.

Eine der letzterwähnten ähnliche Methode zur Darstellung von Monosulfoxyarseniaten beschrieb McCay [3]) 1896; das Verfahren

[1]) Chemiker-Zeitung 15, 476 [1891].
[2]) Ztschr. f. anorgan. Chemie 14, 42 [1897].
[3]) Chemiker-Zeitung 20, No. 75 [1896].

bestand im Erhitzen von Arsentrioxyd mit Schwefel und Behandeln des Productes mit Natriumhydroxyd.

Auf die Wahrscheinlichkeit, dass Ammoniummonosulfoxyarseniate auf einem ähnlichen Wege zu erhalten sein müssten, wurde in der gleichen Abhandlung hingewiesen. Bei der weiteren Verfolgung der dort gegebenen Anregung gelang es mir, das tertiäre Ammoniumsalz und auch ein neues Salz, das secundäre Ammoniummonosulfoxyarseniat, zu erhalten.

Bei der Darstellung dieser Salze verfuhr ich wie folgt:

20 g Arsentrioxyd wurden mit 21 g Schwefel vermischt und 10 Minuten in einem grossen Porcellantiegel im Schmelzen erhalten. Nach dem Abkühlen wurde die Masse aus dem Tiegel entfernt und in einem eisernen Mörser pulverisirt. Die gepulverte Substanz wurde in eine Flasche gegeben und mit 40 ccm Ammoniaklösung, verdünnt mit 100 ccm Wasser, übergossen. Nach tüchtigem Durchschütteln blieb das Gefäss 24 Stdn. sich selbst überlassen; dann wurde vom Ungelösten abfiltrirt und zum klaren Filtrat Alkohol hinzugegeben, welcher die Abscheidung eines öligen Niederschlages bewirkte. Mit Hülfe eines Scheidetrichters wurde dieses Oel von der Lösung getrennt; durch Abkühlen mit Eis liess sich das Oel alsbald in eine krystallinische Masse umwandeln, welche sich bei weiterer Untersuchung als das tertiäre Ammoniumsalz erwies.

Auf weiteren Zusatz von Alkohol zu der, nach der Abscheidung des Oeles hinterbleibenden Flüssigkeit schied sich ein krystallinischer Niederschlag ab, welcher sich als das secundäre Ammoniummonosulfoxyarseniat erwies.

Die beiden Salze müssen schnell getrocknet und unverzüglich analysirt werden, da sie unbeständig sind und Ammoniak verlieren, wobei sie sich zunächst gelb und schliesslich orange färben. In einer Ammoniak-Atmosphäre vereinigen sich die Salze jedoch von Neuem mit dem Gase und nehmen ihre ursprüngliche weisse Farbe wieder an. Ein mehr als zwei Jahre altes Präparat verlor unter einer mit Ammoniakgas gefüllten Glocke innerhalb 3—4 Stdn. seine orange Farbe und wurde weiss.

Methode der Analyse.

Bei der Analyse wurde der Ammoniakgehalt der Salze bestimmt durch Uebertreiben des aus einer abgewogenen Substanzmenge entwickelten Gases in eine bekannte Quantität Säure und Titration des vom Ammoniak nicht neutralisirten Antheiles der Säure. Der Schwefelgehalt wurde durch Oxydation einer Substanzprobe mit rauchender Salpetersäure und Wägen als Baryumsulfat ermittelt. Im Filtrat vom Baryumsulfat wurde das Arsen nach dem Verfahren von Mc Cay, d. h. durch Sättigen der Lösung mit Schwefelwasserstoff und Erhitzen

unter Druck, wobei sich das Arsen als Pentasulfid abscheidet, bestimmt. Nach dem Entfernen des überschüssigen Baryums aus dem Filtrat wurde das Natrium als Sulfat zur Wägung gebracht.

Tertiäres Ammoniummonosulfoxyarseniat.

$(NH_4)_3AsO_3S + 4H_2O$. Ber. NH_4 19.22, S 11.39, As 26.69.
Gef. » 18.62, » 11.44, » 26.76.

Secundäres Ammoniummonosulfoxyarseniat.

$(NH_4)_2HAsO_3S$. Ber. NH_4 18.75, S 16.66, As 39.06.
Gef. » 18.90, » 16.34, » 39.36.

Die chemischen Vorgänge, welche sich bei der Bildung dieser Salze abspielen, können durch die folgenden Gleichungen wiedergegeben werden:

$$As_2O_3 + S_2 + 6\,NH_4.OH = 2\,(NH_4)_3AsO_3S + 3\,H_2O.$$
$$As_2O_3 + S_2 + 4\,NH_4.OH = 2\,(NH_4)_2HAsO_3S + H_2O.$$

Andere als die in diesen Gleichungen aufgeführten Verbindungen können zwar ebenfalls entstehen, sodass die beiden Salze nur als Endproducte der Umwandlungen gewisser Zwischenstufen aufzufassen wären; doch würde die Formulirung derartiger Processe zur Zeit noch in das Gebiet der Hypothesen gehören.

II. Einwirkung von Alkalien auf Arsentrisulfid und Schwefel.

Neuere Untersuchungen von McCay[1]), sowie Weinland und Lehmann[2]) haben ergeben, dass Sulfo- und Sulfoxy-Verbindungen entstehen, wenn Hydroxyde der Alkalien und alkalischen Erdmetalle auf Arsenpentasulfid einwirken. McCay[3]) war der Erste, welcher feststellte, dass auch die Einwirkung von Alkalien auf ein Gemisch von Arsentrisulfid und Schwefel ($As_2S_3:S_2$) zur Bildung von Sulfo- und Sulfoxy-Derivaten führt. Diese Beobachtung wurde dann von Weinland und Lehmann[4]) bestätigt.

Auch meine eigenen Versuche stehen hiermit im Einklang. Die Ausbeuten, welche ich nach diesem Verfahren erhielt, stimmen mit den von McCay bei der Einwirkung desselben Alkalis auf Arsenpentasulfid erzielten Ausbeuten überein. Hieraus folgt, dass die Reactionen ähnliche sind und bei beiden Methoden in gleicher Richtung verlaufen. Die Salze sind keineswegs stabil, sondern zersetzen sich in der Hitze; infolgedessen sind die relativen Mengen eines jeden von

---

[1]) Ztschr. f. anorgan. Chemie 25, 461 [1900].
[2]) Ztschr. f. anorgan. Chemie 26, 322 [1901].
[3]) Ztschr. f. anorgan. Chemie 25, 465 [1900].
[4]) Ztschr. f. anorgan. Chemie 26, 340 [1901].

ihnen, wie auch die Gesammtausbeute im einzelnen Fall abhängig von den Bedingungen, welche bei der Darstellung innegehalten wurden, selbst wenn die angewandte Methode dieselbe war.

Weinland und Lehmann haben eine grössere Ausbeute an Disulfoxysalz erhalten, während McCay fand, dass in den meisten Fällen die Menge des Monosulfoxysalzes überwiegt. Zu berücksichtigen bleibt jedoch, dass das von beiden Autoren benutzte Trennungsverfahren ein verschiedenes ist. Beim Arbeiten nach der von McCay[1]) angegebenen Methode erhielt ich dieselben Ausbeuten, welche der Letztere unter Anwendung von Arsenpentasulfid erzielte.

a) Einwirkung von Natriumhydroxyd auf ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Arsentrisulfid und 2 At.-Gew. Schwefel.

Das Arsentrisulfid wurde dargestellt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine salzsaure Lösung von Natriumarsenit, bis dieselbe mit dem Gase gesättigt war. Das so gewonnene Sulfid wurde gewaschen und an der Luft getrocknet. 4.92 g Arsentrisulfid und 1.28 g Schwefel — entsprechend dem Verhältniss $As_2S_3:S_2$ — wurden mit Alkohol angefeuchtet und in einer Porzellanschale mit einander verrieben. 7 g Natriumhydroxyd (etwas mehr als zur Umwandlung des Trisulfides in das Natriumsulfoxyarseniat theoretisch erforderlich ist) wurden in 100 ccm Wasser gelöst, der Mischung hinzugefügt und das Ganze alsdann 20 Minuten in gelindem Sieden erhalten. Die Menge des verbrauchten Natriumhydroxydes ist natürlich unabhängig von den relativen Mengen der entstehenden Sulfoxyarseniate, da jedes dieser Salze 3 Atome Natrium auf 1 Atom Arsen enthält. Die alkalische Lösung blieb dann bis zum völligen Erkalten stehen, wurde von dem unlöslichen Rückstande abfiltrirt und hierauf mit einer Strontiumchloridlösung versetzt, so lange sich der ausfallende Niederschlag noch vermehrte.

Die unreine Fällung von Natrium-Strontium-Sulfoxyarseniat, $NaSrAsO_3 + 8.5\,H_2O$, wurde auf einem Hirsch'schen Trichter gesammelt und wog nach dem Trocknen 8 g. Hierauf wurde der zur Umwandlung des Strontiums in Strontiumcarbonat erforderliche Betrag von Natriumcarbonat hinzugegeben und die Mischung mit 150 ccm Wasser gekocht. Nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit von Strontiumcarbonat, wurde die zur Fällung des Natrimononosulfoxyarseniates erforderliche Menge Alkohol hinzugefügt. Das Gefäss wurde gut geschüttelt und dann an einen kalten Ort gestellt, bis sich das Salz vollständig abgeschieden hatte. Dasselbe wurde schliesslich abfiltrirt, mit 50-procentigem Alkohol ausgewaschen und kurze Zeit auf Fliesspapier an der Luft getrocknet; es wog dann 4.9 g.

[1]) Chemiker Zeitung 21, No. 50 [1897].

Das Filtrat vom Natrium-Strontium-Sulfoxyarseniat enthielt das Disulfoxy-, sowie Sulfo-Salze und etwa gebildete Trisulfoxy-Verbindung. Baryumchlorid fällte aus demselben das Disulfoxyarseniat als $Ba_3(AsO_2S_2)_2 + 7H_2O$ in seidenglänzenden Krystallen. Als der Niederschlag sich nicht mehr vermehrte, wurde er abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Er wog 5 g. Durch Kochen mit Natriumcarbonat liess sich dass Baryumsalz in das Natriumsalz überführen und das Baryum gleichzeitig als Carbonat entfernen. Zu dem klaren Filtrat wurde Alkohol hinzugefügt, bis die charakteristischen, glänzenden, perlenartigen Krystalle des Salzes $Na_3AsO_2S_2 + 11H_2O$ sich abzuscheiden begannen. Nachdem die Krystallisation durch Abkühlen soweit als möglich vollendet war, wurde das Salz durch Filtriren von der Mutterlauge getrennt und an der Luft so rasch als möglich getrocknet. Die Ausbeute betrug 3.4 g. Bei Anwendung von ungefähr der äquivalenten Menge As_2S_3 und der gleichen Menge Natron erhielt McCay 3—4 g des Monosulfoxy- und 1 g des Disulfoxy-Salzes.

$Na_3AsO_3S + 12H_2O$.	Ber.	S 7.28,	As 17.05,	Na 15.70.
	Gef.	» 7.38,	» 17.59,	» 15.97.
$Na_3AsO_2S_2 + 11H_2O$.	Ber.	S 14.61,	As 17.08,	Na 15.77.
	Gef.	» 14.54,	» 17.64,	» 16.19.

In letzterem Salz wurden früher 10 Mol. Wasser angenommen; da aber alle Analysen, auch diejenigen seines Entdeckers Preis, besser auf einen Gehalt von 11 Mol. Wasser stimmen, so bin ich der schon von Weinland und Lehmann ausgesprochenen Ansicht gefolgt und habe ebenfalls einen Gehalt von 11 Mol. Wasser in Rechnung gesetzt.

Der Arsengehalt in 4.9 g des Monosulfoxysalzes ist = 0.835 g, und in 3.4 g des Disulfoxysalzes = 0.580 g, die Gesammtmenge des Arsens in beiden Salzen mithin = 1.4 g, entsprechend 2.3 g Arsentrisulfid. Demnach finden sich in den erhaltenen Salzen weniger als 50 pCt. der ursprünglichen 4.92 g Arsentrisulfid wieder. Der Rest dürfte in der Lösung als nicht ausgefälltes Monosulfoxy- oder Disulfoxy-Salz verblieben sein, in erheblichem Betrage vielleicht auch in der Form von Sulfo- und möglicherweise auch von etwas Trisulfoxy-Salz gelöst geblieben sein, welch' letztere in dem nicht näher untersuchten Filtrat vom Baryumsalz zurückbleiben.

b) Einwirkung von Baryumhydroxyd auf ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Arsentrisulfid mit 2 At.-Gew. Schwefel.

8 g Arsentrisulfid und 2.08 g Schwefel wurden mit 40 g Baryumhydroxyd in ungefähr 200 ccm Wasser gekocht; die resultirende Lösung blieb über Nacht unter einer Glasglocke stehen. Das in dieser Zeit abgeschiedene Salz wog 25 g. Die Bestimmung des in demselben enthaltenen Baryums ergab 49.68 pCt. 16 g dieses Gemisches von

Baryumsalzen, welche dem aus 6.2 g der Mischung von $As_2S_3 + 2S$ erhältlichen Betrage entsprachen, wurden 10 Minuten mit 6.14 g Natriumcarbonat gekocht und hierauf das Baryumcarbonat durch Filtration entfernt. Nachdem die Salze auf diesem Wege in die Natrium-Verbindungen übergeführt sind, erfolgt die Trennung genau so wie oben bei der Anwendung von Natriumhydroxyd angegeben ist.

Die Ausbeuten waren in diesem Falle geringer; die Menge des Disulfoxyarseniates war etwas grösser als die des Monosulfoxysalzes. Das $Na_3AsO_3S + 12H_2O$ wog 2.3 g und das $Na_3AsO_2S_2 + 11H_2O$ 2.6 g. Mc Cay erhielt aus dem Pentasulfid ungefähr 3 g eines jeden der beiden Salze.

$Na_3AsO_3S + 12H_2O$. Ber. S 7.28, As 17.05, Na 15.70.
Gef. » 7.31, » 17.31, » 15.80.
$Na_3AsO_2S_2 + 11H_2O$. Ber. S 14.61, As 17.08, Na 15.77.
Gef. » 14.22, » 17.52, » 16.06.

Reactionen.

Weinland und Lehmann haben aus einer von Mc Cay gegebenen Gleichung:

1. $As_2S_5 + 6NaOH = Na_3AsS_4 + Na_3AsO_3S + 3H_2O$, und
2. $2A_2S_5 + 12NaOH = Na_3AsS_4 + 3Na_3AsO_2S_2 + 6H_2O$ [1]),

berechnet, dass das Verhältniss zwischen dem Gesammtschwefel und dem in dem Sulfosalz gebundenen Schwefel zwischen 1.25 und 2.5:1 sein sollte; statt dessen fanden sie 2.5—3:1 und schlossen hieraus auf die Gegenwart eines Trisulfoxysalzes.

Die chemischen Umwandlungen, welche sich bei der Bildung dieser Salze vollziehen, werden in zufriedenstellender Weise durch obige Gleichungen wiedergegeben; aber die relativen Mengen der durch diese Gleichungen angezeigten Substanzen dürfen kaum für so genau bestimmbar angesehen werden, um als Basis für Berechnungen dienen zu können. Demzufolge sollten sie auch nicht zu einem Beweise für die Gegenwart von Trisulfoxysalzen herangezogen werden, obgleich wir ebenfalls der Ansicht sind, dass sich derartige Salze wahrscheinlich bilden dürften.

Eine dritte, von Weinland und Lehmann aufgestellte Gleichung, $4As_2S_5 + 24KOH = 3K_3AsS_4 + 3K_3AsO_2S_2 + 2K_3AsO_3S + 12H_2O$, enthält alle aufgefundenen Producte und lässt auch, in Uebereinstimmung mit den Resultaten genannter Autoren, die Bildung einer grösseren Menge von *Disulfoxysalz* als von *Monosulfoxysalz* voraussehen; in unserem Laboratorium wurden jedoch die Mengen von Monosulfoxysalz stets grösser als die des Disulfoxysalzes gefunden [2]).

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 26, 333 [1901].
[2]) Bei der Einwirkung der kaustischen Alkalien auf Arsenpentasulfid.

Diesem Umstande Rechnung tragend, glauben wir, dass Gleichung 1. mit 5 multiplicirt und mit Gleichung 2. dann zu folgendem Ausdruck combinirt werden muss:

$$7\ As_2S_5 + 42\ NaOH = 6\ Na_3AsS_4 + 5\ Na_3AsO_3S + 3\ Na_3AsO_2S_2 + 21\ H_2O.$$

Die Gleichung würde ähnlich lauten, wenn man an Stelle des Pentasulfides ein Gemisch von Trisulfid und Schwefel anwendet. Wenn auch ein solches Schema den erhaltenen Mengen der einzelnen Salze entsprechen würde, so kann es doch nur als ein rein speculatives betrachtet werden.

Da in keinem Falle die Ausbeuten die von den Gleichungen erforderten Beträge erreichen, so müssen wir das Problem als einen complexen Fall von Massenwirkung ansehen, wobei die relativen Mengen Functionen der Temperatur, der Concentration und der anderen Bedingungen sind.

Auch an dieser Stelle möchte ich meinen Dank für die werthvolle Unterstützung aussprechen, welche Hr. Dr. Mc Cay meiner Untersuchung hat zu Theil werden lassen.

Princeton, N. J., U. S. A., 9. Mai 1901.

---

334. F. Ullmann und A. Fornaro: Ueber die Herstellung des Phosphoroxychlorides.

(Eing. am 13. Juni 1901; mitgeth. i. d. Sitzung am 24. Juni v. Hrn. O. Diels.)

Gelegentlich der Darstellung von Phosphoroxychlorid nach der schönen von E. Derwin[1]) aufgefundenen Methode empfanden wir den Uebelstand, dass beim Eintragen von gepulvertem Kaliumchlorat in das, in einer Retorte befindliche Phosphortrichlorid beim jedesmaligen Oeffnen des Stopfens Dämpfe von Phosphortrichlorid entweichen, was das Einfüllen sehr unangenehm machte. Wir versuchten deshalb, diesen Uebelstand abzuändern und glauben im Interesse der Fachgenossen zu handeln, wenn wir unser Verfahren kurz mittheilen. Derwin gab bereits an, dass bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf gesiebtes Kaliumchlorat die Reaction äusserst heftig verläuft, indem sogar kleine Explosionen unter Feuererscheinung auftreten. Dies kann man aber, wie wir gefunden haben, vollständig vermeiden, wenn man das gepulverte Kaliumchlorat mit etwas Phosphoroxychlorid überschichtet, also dieselbe Methode anwendet, die Graebe[2]) für die Herstellung des Phosphortrichlorides empfohlen hat.

DieReaction selbst kann man sehr gut durch die raschere oder langsamere Hinzugabe des Phosphortrichlorids regeln. Das so dar-

[1]) Compt. rend. 97, 576 [1883]. [2]) Diese Berichte 34, 650 [1901].

gestellte Phosphoroxychlorid ist direct völlig farblos und rein und enthält auch keine Chloroxyde.

Die Oxydation des Phosphorchlorids kann sowohl mittels Natriumchlorat als auch durch Kaliumchlorat vorgenommen werden. Hauptbedingung für das gute Gelingen der Reaction ist aber, dass sowohl der Apparat als auch das Oxydationsmittel völlig trocken ist. Sollte dies nämlich nicht der Eall sein, so tritt beim Uebergiessen des Kaliumchlorats mit Phosphoroxychlorid heftige Gasentwicklung unter Gelbfärbung des Phosphoroxychlorids ein (Chloroxyde) und die ersten Tropfen Phosphortrichlorid reagiren mit den Chloroxyden unter explosionsartiger Heftigkeit. Eine ganz geringe Färbung der Masse ist fast nicht zu vermeiden, und für den Fall, dass grössere Mengen von Chloroxyden auftreten sollen, kann man dieselben mittels eines Glasrohres, das man durch die obere Kühleröffnung in den Ballon steckt, leicht herausblasen.

Was endlich die Ausfürung der Operation selbst anbelangt, so wurden 16 g fein gepulvertes, trocknes Kaliumchlorat in einen Rundkolben von ca. 100—150 ccm Inhalt geschüttet, mit 20 g Phosphoroxychlorid überschichtet und mit einem weiten Kugelkühler versehen. In diesen Rückflusskühler steckt man einen Tropftrichter mit langem Stiel, der 50 g Phosphortrichlorid enthält und ganz lose auf dem oberen Ende des Kühlers ruht. Lässt man nun das Chlorid langsam hinzutropfen, so bewirken die ersten Tropfen eine lebhafte Reaction, die schwach gefärbte Flüssigkeit geräth in lebhaftes Sieden und entfärbt sich. Man kann nun das Phosphorchlorid etwas rascher hinzufliessen lassen und destillirt, nachdem die Reaction beendigt ist, das gebildete Phosphoroxychlorid im Oelbade ab. (Temperatur des Bades 150°.) Dasselbe ging bei nochmaliger Destillation zwischen 104.5 und 105.5° bei 724 mm über. (Ausbeute 72.5 g, Theorie 75.8 g.)

Bei einem anderen Versuch, bei dem 33 g Kaliumchlorat mit 20 g Phosphoroxychlorid überschichtet und im Verlauf von 30 Minuten 100 g Phosphortrichlorid zugegeben wurden, betrug die Ausbeute 126.8 g, während die Theorie 131.6 g verlangt.

Aus 16 g Natriumchlorat, 16 5 g Phosphoroxychlorid und 52 g erhielten wir 72.2 g reines Product (Theorie 74.5 g).

Sollte bei der Rectification des so dargestellten Phosphoroxychlorids dasselbe in Folge Gegenwart geringer Mengen Phosphortrichlorid keinen scharfen Siedepunkt zeigen, so kann man durch Hinzugabe geringer Mengen von Chlorat in den Destillirballon das unveränderte Phosphortrichlorid leicht noch in Phosphoroxychlorid überführen.

Genf, den 2. Juni 1901. Universitätslaboratorium.

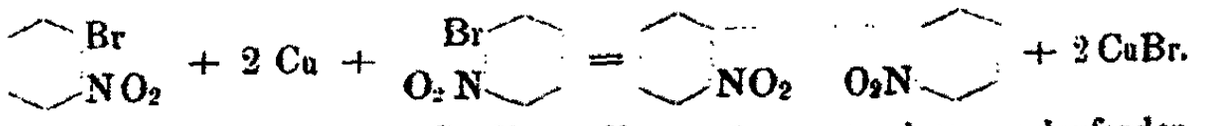
335. F. Ullmann und Jean Bielecki: Ueber Synthesen in der Biphenylreihe [1]).

[I. Mittheilung.]

(Eing. am 13. Juni 1901; mitgeth. i. d. Sitzung am 24. Juni v. Hrn. O. Diels.)

Erhitzt man *o*-Bromnitrobenzol mit fein vertheiltem Kupferpulver, so bemerkt man, dass letzteres seinen Glanz verliert und in eine matte graue Masse verwandelt wird. Bei Aufarbeitung des Reactionsproductes zeigte sich nun, dass das Kupfer zum grössten Theil in Cuprobromid und das Bromnitrobenzol in eine bromfreie Substanz verwandelt worden ist, welche sich bei näherer Untersuchung identisch, mit der von Täuber [2]) auf andere Weise dargestellten 2.2'-Dinitrobiphenyl, erwies.

Die Reaction verlief also auf folgende Weise:



Bei dem weiteren Studium dieser äusserst glatt verlaufenden Synthese, zeigte es sich nun, dass die Umsetzung von aromatischen Halogenderivaten mit Kupfer eine äusserst glatte Methode ist, um symmetrische Biphenylderivate darzustellen. Die Biphenylbildung ist nämlich nicht nur auf die Verwendung von Halogennitroverbindungen, welche ein leicht bewegliches Halogenatom wie z. B. Pikrylchlorid, Chlordinitrobenzol, Chlornitrobenzoësäureester u. s. w. beschränkt, sondern auch diejenigen aromatischen Halogenverbindungen, welche keine negative Gruppe in *o*-Stellung zum Halogenatom haben, können mit recht guter Ausbeute in Biphenyl-Derivate übergeführt werden, wenn man die entsprechenden Jodderivate mit Kupfer behandelt [3]).

Da die Halogen-Derivate meistens recht glatt dargestellt werden können, die Umsetzung mit Kupfer in fast allen Fällen im offenen Gefäss in kurzer Zeit ohne Bildung von harzigen Nebenproducten

---

[1]) Die in der vorliegenden Arbeit mitgetheilten Versuche, sind bereits in der unter meiner Leitung ausgeführten Doctorarbeit, des Hrn. Bielecki: »Recherches sur une nouvelle synthese des derives du biphenyle«, beschrieben. Ich habe ferner bereits in der Sitzung der Genfer chemischen Gesellschaft vom 8. November 1900 (vergl. Chemiker Zeitung vom 5. December 1900) über die Versuche referirt. F. Ullmann.

[2]) Diese Berichte 24, 197 [1891].

[3]) In Gemeinschaft mit den Hrn. Gilli, Loewenthal und Meyer habe ich verschiedene aromatische Jodderivate wie Jodbenzol, Jodtoluole, Jodbiphenyl, β-Jodnaphtalin, die verschiedenen Jodanisole und Jodbenzoësäureester u. s. w. leicht in die entsprechenden Biphenylderivate verwandeln können, worüber ich später ausführlich berichten werde. F. Ullmann.

vor sich geht, so kann diese Methode vielleicht zur Darstellung von Biphenylderivaten Verwendung finden, welche bis jetzt nur schwierig zugänglich sind.

Was das zur Reaction nöthige Kupferpulver anbelangt, so haben wir bei Beginn unserer Untersuchung sogenanntes molekulares Kupfer verwendet, das mittels Kupfersulfat und Zinkstaub dargestellt und *nach dem Waschen mit Alkohol und Aether getrocknet wurde.*

Später fanden wir, dass das von dem Einen von uns zur Zersetzung der Diazolösungen bereits früher vorgeschlagene Kupferpulver [1]), die sogenannte Kupferbronze des Handels, bedeutend besser reagirt. Abgesehen davon, dass sich dieselbe in geschlossenen Gefässen sehr gut hält, kann man das Handelsproduct direct verwenden, ohne es vorher zu entfetten.

Das zu den folgenden Versuchen dienende Kupfer ist also immer Naturkupfer [2]).

Was ferner die Ausführung der Reaction betrifft, so ist es nöthig, bei den Umsetzungen der Polynitrohalogenverbindungen wie Pikrylchlorid u. s. w. die Heftigkeit der Reaction durch Anwendung eines Verdünnungsmittels, wie Nitrobenzol, zu mässigen.

o-Bromnitrobenzol, Bromnitrobenzoësäureester reagiren erst bei höherer Temperatur (über 200°) und können durch einfaches Zusammenschmelzen mit Kupfer in die Biphenylderivate verwandelt werden. Diese Operation ist in kleinem Maassstabe (5—6 g) ganz ungefährlich und wurde gewöhnlich in der Weise ausgeführt, dass man das Halogennitroderivat in einem Reagensrohre erwärmt, welches in ein mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes Kölbchen tauchte, und das Kupfer nach und nach unter Rühren mit dem Thermometer hinzufügte. Zur Beobachtung der Temperatur befindet sich das Thermometer direct in dem Gemenge.

Will man grössere Mengen (30—40 g) auf einmal verarbeiten, so benutzt man zweckmässig Kolben und ein Oelbad und vermischt, speciell bei Verwendung von *o*-Chlornitrobenzol, das Ausgangsmaterial mit trocknem Sand.

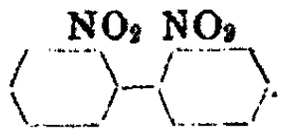
Der Verlauf der Reaction ist aber fortwährend zu überwachen und durch die Reactionstemperatur zu controlliren. Sollte die Masse sich zu stark erhitzen und die Temperatur rapid über 260° steigen, so ist durch Hinzugabe von Sand oder Aufspritzen einiger Tropfen Alkohol die Reaction zu mässigen.

---

[1]) Diese Berichte 29, 1878 [1896].

[2]) Dasselbe wurde von der Firma: Bernh. Ullmann & Co., Fürth (Bayern) bezogen.

Experimenteller Theil.

2.2'-Dinitrobiphenyl, 

Zur Darstellung dieses Dinitrobiphenyl gingen wir vom o-Bromnitrobenzol aus. 5 g desselben wurden im Reagensrohr im Schwefelsäurebad auf 200° erwärmt und unter beständigem Rühren mit dem Thermometer 3 g Kupfer in kleinen Portionen langsam hinzugefügt. Das Kupfer verliert seinen Glanz und die Masse wird dickflüssig. Man erhitzt noch kurze Zeit zur Beendigung der Reaction auf 210—220°, zieht das Reagensrohr aus dem Bade heraus und fügt zu der etwas abgekühlten Masse Benzol hinzu, spült das Reactionsproduct mit Benzol in einen kleinen Ballen über, kocht kurze Zeit am Rückflusskühler auf, lässt etwas absitzen, giesst die Benzollösung durch ein Filter und zieht das im Ballon zurückbleibende Cuprobromid noch zweimal auf dieselbe Weise aus. Nach Concentration der Lösung scheidet sich beim Erkalten das Dinitrobiphenyl in schwach gefärbten Krystallen aus, die direct völlig rein sind.

Aus der Mutterlauge lässt sich besonders auf Zusatz von Ligroïn, noch eine zweite etwas weniger reine Krystallisation gewinnen. (Ausbeute 76 pCt. der Theorie.)

Handelt es sich um die Darstelluug grösserer Mengen Dinitrobiphenyl, so geht man zweckmässig von dem *o*-Chlornitrobenzol aus.

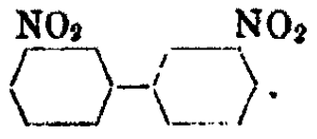
30 g o-Chlornitrobenzol werden mit 50 g trockenem Sand gemischt in einem Ballon im Oelbade mit eingesenktem Thermometer unter Rühren auf 200—210° erhitzt und langsam 30 g Kupfer eingetragen. Die Temperatur darf hierbei nicht über 250° steigen und man muss vor jedem neuen Zusatz des Kupfers warten, bis die Temperatur wieder auf 220—230° gesunken ist. Auf alle Fälle darf 250—260° nicht überschritten werden, weil sonst unter ziemlich lebhafter Reaction eine Zersetzung der Masse unter theilweiser Bildung von Carbazol stattfindet. Ist nun alles Kupfer eingetragen und die Hauptreaction beendet, so wird noch ½ Stunde auf 240—245° erhitzt und der Rückstand mit Alkohol oder Benzol extrahirt und das Dinitrobiphenyl auf bekannte Weise isolirt (Ausbeute 60 pCt. der Theorie).

Das auf die eine oder andere Methode dargestellte Dinitrobiphenyl schmilzt bei 124° und zeigt alle von Täuber[1]) angegebenen Eigenschaften.

0.1467 g Sbst.: 15.4 ccm N (21°, 726 mm).

$C_{12}H_8O_4N_2$. Ber. N 11.47. Gef. N 11.43.

[1]) Diese Berichte **24**, 197 [1891].

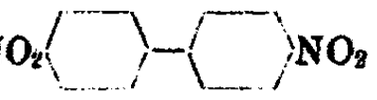
3.3'-Dinitrobiphenyl,  .

Da weder *m*-Chlor- noch *m*-Brom-Nitrobenzol selbst bei längerem Kochen mit Kupfer verändert werden, so wurde das *m*-Jodnitrobenzol (Sdp. 278°) zur Kondensation verwendet. Dasselbe reagirt ziemlich glatt und das erhaltene Dinitrobiphenyl ist direct rein.

8 g *m*-Jodnitrobenzol und 6 g Kupfer wurden auf bekannte Weise im Reagensrohr unter Rühren erwärmt. Die Reaction beginnt bei 210°, wobei die anfangs flüssige Masse allmählig dick und schliesslich fast hart wird. Man erhitzt noch etwa 20 Minuten auf 220—225° zur Beendigung der Umsetzung. Das Reactionsproduct wird mit Toluol extrahirt und die Lösung nach dem Kochen mit Thierkohle auf ein kleines Volumen gebracht. Bein Erkalten scheidet eich das Dinitrobiphenyl in schönen gelben, sternförmig gruppirten Nadeln aus, die bei 200° schmelzen (Ausbeute 52 pCt. der Theorie). Dieselben sind leicht löslich in warmen Benzol und Eisessig, weniger löslich in Alkohol und besitzen im übrigen die von Brunner und O. N. Witt[1]) angegebenen Eigenschaften.

0.1572 g Sbst.: 16.4 ccm N (22°, 729 mm).

$C_{12}H_8O_4N_2$. Ber. N 11.47. Gef. N 11.35.

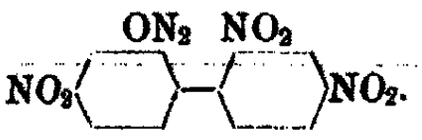
4.4'-Dinitrobiphenyl, 

Auch die Darstellung dieses Biphenylderivates verläuft nur glatt mit *p*-Jodnitrobenzol. Das aus *p*-Nitroanilin dargestellte Jodnitrobenzol siedet bei 287° corr. und 726 mm ohne Zersetzung.

Beim Erhitzen von 8 g *p*-Jodnitrobenzol und 6 g Kupfer beginnt die Reaction bei 220° unter Braunfärbung der Masse und ist bei 235° beendet. Die Schmelze wird nun so lange mit Toluol ausgekocht, bis sich letzteres nicht mehr gelb färbt. Aus den vereinigten, mit Blutkohle gekochten und stark concentrirten Auszügen scheiden sich beim Erkalten gelbe Nadeln aus, die bei 237° corr. schmelzen (Fittig giebt 233° an), in Alkohol schwer, etwas leichter aber in Benzol löslich sind. (Ausbeute 52 pCt. der Theorie).

0.1518 g Sbst.: 16.2 ccm N (22°, 728.5 mm).

$C_{17}H_8O_4N_2$. Ber. N 11.47. Gef. N 11.60.

2.2'.4.4'-Tetranitrobiphenyl,  .

Das durch Kondensation von 4-Chlor- oder 4-Brom-1.3-Dinitrobenzol mit Kupfer leicht zugängliche Tetranitrobiphenyl erwies sich als identisch mit dem von Losanitsch[2]) durch energische Ni-

[1]) Diese Berichte 20, 1028 [1897]. [2]) Diese Berichte 4, 405 [1871].

trirung von Biphenyl dargestelltem Producte. Dasselbe ist jedoch, wie zu erwarten, nicht amorph, sondern krystallisirt sehr gut und schmilzt bei 163°.

Zu dessen Darstellung wird eine Lösung von 10 g Chlordinitrobenzol in 20 ccm Nitrobenzol unter Zusatz von 10 g Kupfer während 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit hat das Kupfer seinen Glanz verloren und ist in eine graue, matte Masse verwandelt worden. Man lässt nun erkalten, fügt etwas Aether hinzu und saugt vom Cuprochlorid ab. Durch vorsichtigen Zusatz von etwas Ligroïn zu der braun gefärbten Lösung scheiden sich Oeltropfen aus, die beim Reiben mit dem Glasstab krystallinisch werden. Nach dem Abfiltriren der Krystalle kann man aus der, auf ein kleines Volumen concentrirten Mutterlauge, durch vorsichtigen Zusatz von Aether und Ligroïn noch ein kleines Quantum Tetranitrobiphenyl abscheiden (Ausbeute 60 pCt. der Theorie an krystallisirtem Product).

Aus 25 g Bromdinitrobenzol, 25 g Kupfer und 50 ccm Nitrobenzol erhielten wir auf die gleiche Weise 11 g (65 pCt. der Theorie) Biphenylderivat.

Das 2.2'.4.4'-Tetranitrobiphenyl ist schwer in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig und Benzol in der Siedehitze löslich und krystallisirt aus letzterem in schönen gelblichen Prismen, die bei 163° schmelzen.

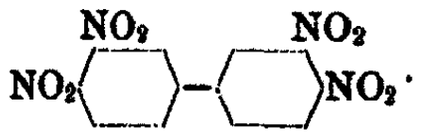
0.1460 g Sbst.: 22 ccm N (20°, 726 mm).

$C_{12}H_6O_8N_4$. Ber. N 16.76. Gef. N 16.47.

Um das synthetisch dargestellte Tetranitrobiphenyl mit dem von Losanitsch erhaltenen vergleichen zu können, haben wir dieses aus Biphenyl selbst hergestellt.

10 g Biphenyl wurden in 60 g Salpetersäure (1.5) unter Wasserkühlung eingetragen. Man giebt nun zur rothen Lösung, aus der sich alsbald Krystalle (4-Nitrobiphenyl) abscheiden, soviel schwach rauchende Schwefelsäure (3—4 pCt. SO_3) unter kräftigem Schütteln hinzu, bis die Flüssigkeit gelb wird und sich 2 Schichten bilden.

Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wird das Reactionsgemisch auf Eis gegossen und die ausgeschiedene gelbe, bröckliche Masse mit Wasser gewaschen, durch Behandeln mit Sodalösung von sauren Bestandtheilen befreit und getrocknet. Aus der Lösung in Benzol scheiden sich auf Zusatz von Ligroïn alsbald Krystalle ab, die nach einmaligem Umlösen aus Benzol-Ligroïn rein sind, bei 163° schmelzen und alle Eigenschaften des synthetischen Productes besitzen.

3.3'.4.4'-Tetranitrobiphenyl,  .

Vorstehendes Biphenylderivat entsteht durch Verschmelzen von 4-Jod-1.2-Dinitrobenzol mit Kupfer[1]). Das zu unseren Versuchen nöthige Joddinitrobenzol stellten wir durch Nitrirung von *m*-Jodnitrobenzol dar, wobei in guter Ausbeute dasselbe Product entsteht, das Wender[2]) aus dem 3.4-Dinitroanilin erhielt.

10 g *m*-Jodnitrobenzol wurden in 40 g Salpetersäure (spec. Gew. 1.5) eingetragen und zur rothbraunen Lösung concentrirte Schwefelsäure bis zur Gelbfärbung der Flüssigkeit hinzugefügt. Nachdem man während 24 Stunden unter zeitweisem Schütteln stehen gelassen, wird das Reactionsgemisch auf Eis gegossen, die gelbe krystallinische Masse filtrirt und gewaschen. Durch Umkrystallisation aus Alkohol erhält man das Joddinitrobenzol in hübschen gelben Krystallen, die bei 74.5° schmelzen[3]).

0.1620 g Sbst.: 14.2 ccm N (22°, 728 mm).

$C_4H_3O_4N_2J$. Ber. N 9.52. Gef. N 9.52.

Beim Erwärmen von 3 g Joddinitrobenzol und 2 g Kupfer beginnt die Reaction bei 230° und wird durch kurzes Erhitzen auf 250° zu Ende geführt. Der Rückstand wird mit Toluol extrahirt, wobei sich das Tetranitrobiphenyl aus der eingeengten Lösung auf Zusatz von Petroläther ausscheitdet (Ausbeute 47 pCt. der Theorie). Durch Umlösen aus Alkohol erhält man dasselbe in Form von gelben Prismen, die bei 186° schmelzen, in Eisessig und Benzol leicht, etwas schwieriger in Alkohol und Aether und fast nicht in Ligroïn löslich sind.

0.0914 g Sbst.: 14.2 ccm N (22°, 728 mm).

$C_{12}H_4O_8N_4$. Ber. N 16.76. Gef. N 16.89.

2.2'.4.4'.6.6'-Hexanitrobiphenyl, .

Auch die Condensation von Pikrylchlorid mit Kupfer gelingt nur bei Anwendung eines Verdünnungsmittels, da, wie ein vorläufiger Ver-

[1]) Wir haben auch versucht, das 4-Chlor- und 4-Brom-1.2-Dinitrobenzol, das bekanntlich eine labile Nitrogruppe (vergl. Laubenheimer, diese Berichte 9, 1826 (1876)) enthält, mit Kupfer zu condensiren, jedoch wurden diese Verbindungen nicht angegriffen. Das 4-Jod-1.2-Dinitrobenzol reagirte dagegen ausschliesslich unter Elimination von Cuprojodid, während es z. B. mit Ammoniak (vergl. Wender, G. 19, 234) das 5-Jod-2-Nitroanilin giebt.

[2]) G. 19, 236.

[3]) Aus der alkoholischen Mutterlauge wurde noch ein bei 67° schmelzender, allem Anschein nach isomerer Körper isolirt.

such gezeigt hatte, die beiden Substanzen bei einfachem Erwärmen bei ca. 127° unter heftiger Explosion reagiren. Bei Verwendung von Nitrobenzol[1]) als Lösungsmittel verläuft die Reaction ganz normal und das Hexanitrobiphenyl bildet sich in guter Ausbeute.

Die folgende Vorschrift erwies sich als recht brauchbar.

20 g Pikrylchlorid wurden in 200 ccm Nitrobenzol gelöst und zur siedenden Lösung nach und nach 15 g Kupfer hinzugefügt. Die gelbe Flüssigkeit färbt sich etwas dunkler und das Kupfer wird in Cuprochlorid übergeführt. Wenn keine glänzenden Metalltheilchen mehr sichtbar sind (nach ca. 5—10 Minuten), wird die warme braungelbe Lösung filtrirt, der Rückstand nochmals mit 20 ccm Nitrobenzol ausgekocht und das Ganze auf ca. 50 ccm concentrirt. Durch vorsichtigen Zusatz von Aether beginnt das Hexanitrobiphenyl sich in braunen Krystallen auszuscheiden, die nach einiger Zeit filtrirt und mit etwas Aether gewaschen werden. Aus der Mutterlauge lässt sich durch stärkere Concentration (auf ca. 20 ccm) und durch Zusatz von etwas Aether noch geringe Mengen des Biphenylderivates gewinnen, die etwas weniger rein sind (Ausbeute 9.6 g, 55 pCt. der Theorie).

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Toluol erhält man das Hexanitrobiphenyl in schönen centimeterlangen, dicken Krystallen von schwach brauner Farbe, die ½ Molekül Krystalltoluol enthalten und bei 238° schmelzen. Dieselben sind so gut wie unlöslich in Alkohol und Aether, lösen sich schwierig in heissem Benzol und etwas besser in siedendem Toluol und Eisessig auf. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber, Alkohol, der einige Tropfen Ammoniak oder Aetznatron enthält, mit rother Farbe, geringe Mengen des Hexanitrobiphenyl auf. Beim Erhitzen auf dem Platinblech brennt die Substanz ruhig mit russender Flamme ab. Es gelang uns nicht, den Nitrokörper durch Stoss oder Schlag zur Explosion zu bringen.

0.6964 g Sbst. verloren bei 140°: 0.0686 g C_7H_8.

$2(C_{12}H_4O_{12}N_6) + C_7H_8$. Ber. C_7H_8 9.78. Gef. C_7H_8 9.85.

[1]) Bei einem Condensationsversuch wurde Toluol als Verdünnungsmittel verwendet und neben Hexanitrobiphenyl auch sehr geringe Mengen von Trinitrobenzol aus dem Reactionsgemisch isolirt. Jedoch konnten die genauen Versuchsbedingungen, die zur Bildung von Trinitrobenzol führten, nicht mehr aufgefunden werden; dasselbe verdankte allem Anschein nach seine Bildung der Anwesenheit geringer Mengen von Feuchtigkeit im Toluol. Das erhaltene Trinitrobenzol schmolz bei 121°, krystallisirte in Blättchen und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

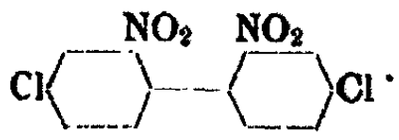
0.1095 g Sbst.: 19.8 ccm N (18°, 725 mm).

$C_6H_3O_6N_3$. Ber. N 19.71. Gef. N 19.93.

0.1968 g Sbst.: 32.2 ccm N (17°, 722 mm). — 0.1698 g Sbst.: 0.2476 g CO_2, 0.0288 g H_2O.

$2(C_{12}H_4O_{12}N_6) + C_7H_8$. Ber. C 39.57, H 1.70, N 17.87.
Gef. » 39.76, » 1.81, » 18.02.

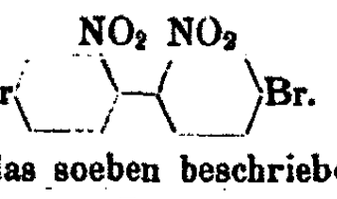
Die 1.4-Dihalogen-2-Nitrobenzole reagiren, wie zu erwarten, nur mit einem und zwar mit dem in *o*-Stellung zur Nitrogruppe stehenden Halogenatom. Ob die so gebildeten Biphenylderivate identisch sind mit dem aus Dichlor- resp. Dibrom-Biphenyl[1]) durch Nitrirung erhaltenem Producte, ist nicht festgestellt worden.

4.4'-Dichlor-2.2'-Dinitrobiphenyl, 

5 g 1.4-Dichlor-2-Nitrobenzol und 3.3 g Kupfer reagiren beim Erwärmen erst gegen 240°. Ist diese Temperatur erreicht, so zieht man das Reagenzrohr aus dem Schwefelsäurebad und führt unter kräftigem Rühren mit dem Thermometer (das bis gegen 255° steigt) die Reaction zu Ende[2]). Die noch warme Schmelze wird mit siedendem Alkohol mehrmals ausgezogen, wobei sich aus der filtrirten, stark concentrirten Lösung beim Erkalten schöne gebliche Krystalle ausscheiden (Ausbeute 42 pCt. der Theorie). Das so dargestellte 4.4'-Dichlor-2.2'-Dinitrobiphenyl wird gut von warmen Alkohol und Benzol mit schwach gelber Farbe aufgenommen, schwer dagegen von Ligroïn. Es schmilzt bei 136°.

0.2358 g Sbst.: 19.2 ccm N (22°, 731 mm).

$C_{12}H_6O_4N_2Cl_2$. Ber. N 8.94. Gef. N 8.88.

4.4'-Dibrom-2.2'-Dinitrobiphenyl, 

Dasselbe wurde auf analoge Weise, wie das soeben beschriebene Chlorderivat dargestellt. Beim Erhitzen von 5 g 1.4-Dibrom-2-Nitrobenzol und 2.2 g Kupfer beginnt die Umsetzung bei 190° und ist bei 225° beendigt. Das Dibrom-Dinitrobiphenyl wird aus der Schmelze mittels heissen Alkohol extrahirt, woraus es in schönen, gelben Nadeln krystallisirt, die bei 138° schmelzen, leicht in Benzol und Alkohol, sehr schwer in Ligroïn löslich sind. (Ausbeute 65 pCt. der Theorie.)

0.2588 g Sbst.: 16.6 ccm N (19°, 730 mm).

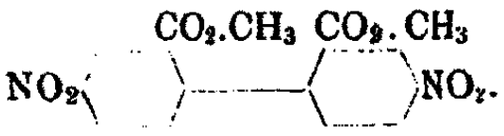
$C_{12}H_4O_4N_2Br_2$. Ber. N 6.96. Gef. N 7.08.

[1]) Ann. d. Chem. 207, 340 [1881]; 174, 218 [1874].

[2]) Will man grössere Quantitäten Dichlor- oder Dibrom-Nitrobenzol auf einmal verarbeiten, so ist es rathsam, dies auf die beim *o*-Chlornitrobenzol angegebene Art und Weise (Zumischen von Sand) vorzunehmen.

Da die verschiedenen Bromnitrobenzoësäuren beim Behandeln mit Kupfer die entsprechenden Kupfersalze geben, welche nicht weiter in Reaction treten, so wurden zu den folgenden Versuchen die Ester der betreffenden Säuren verwendet. Die Condensationen verlaufen glatt und die Ausbeuten sind befriedigend.

4.4'-Dinitro-2.2'-Biphenyldicarbonsäure-Dimethylester,



Der als Ausgangsmaterial dienende 2-Brom-5-Nitrobenzoësäuremethylester wird durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die siedende Lösung von 23 g Bromnitrobenzoësäure in ca. 70 ccm Methylalkohol bereitet.

Der Ester scheidet sich nach beendigter Reaction in schönen, weissen, glänzenden Nadeln aus. Dieselben schmelzen nach dem Umlösen aus Methylalkohol bei 82°, sind unlöslich in kaltem Wasser, wenig in heissem, werden von Alkohol, Aether und Benzol leicht aufgenommen.

0.3090 g Sbst.: 15.4 ccm N (20°, 726 mm).

$C_8H_6O_4NBr$. Ber. N 5.38. Gef. N 5.50.

Behufs Condensation erhitzt man 7 g Ester mit 3.4 g Kupfer. Bis 170° ist keinerlei Reaction bemerkbar, dieselbe beginnt bei 180° und wird durch ein halbstündiges Erhitzen auf 220° zu Ende geführt. Nachdem der Rückstand mit Toluol ausgezogen wurde, scheiden sich aus der stark concentrirten Toluollösung der Dinitrodiphensäuredimethylester, besonders auf Zusatz von Ligroïn, in gelben Krystallen aus, die durch Umkrystallisation aus Methylalkohol gereinigt werden. Man erhält so gelbe kleine Prismen, die bei 177° schmelzen und mit dem von Shadwell[1]) aus Dinitrodiphensäure dargestelltem Producte identisch sind.

0.2782 g Sbst.: 19 ccm N (16°, 731 mm).

$C_{16}H_{12}O_8N_2$. Ber. N 7.77. Gef. N 7.73.

Der Dimethylester wurde des weiteren durch Verseifen mit Schwefelsäure in die entsprechende Dinitrodiphensäure übergeführt, welche sich mit der von Struve[2]) und Hummel[3]) dargestellten Säure identisch erwies.

0.9 g Dinitrobiphenylcarbonsäure-Dimethylester wurden in 20 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst und unter Zusatz von wenig Wasser am Rückflusskühler während einer halben Stunde gekocht. Aus der Lösung fällt man auf Zusatz von etwas Wasser die Dinitro-

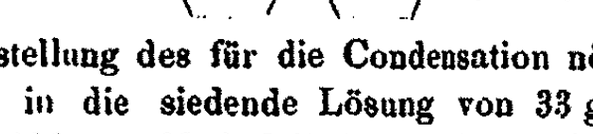
[1]) Jahresbericht 1881, 842. [2]) Diese Berichte 10, 75 [1877].
[3]) Ann. d. Chem. 193, 131 [1878].

biphenyldicarbonsäure aus, die filtrirt, gewaschen und nochmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt wird. Man erhält dann feine, schwach gelbgefärbte Nadeln, die bei 248° schmelzen und zur Analyse bei 170° getrocknet wurden.

0.2752 g Sbst.: 21.4 ccm N_2 (22°, 727 mm).

$C_{14}H_8O_8N_2$. Ber. N 8.43. Gef. N 8.43.

2.2'-Dinitro-4.4'-Biphenyldicarbonsäure-Dimethylester.



Behufs Darstellung des für die Condensation nöthigen Ausgangsmaterials wurde in die siedende Lösung von 33 g 4-Brom-3-Nitrobenzoësäure in 100 ccm Methylalkohol so lange Salzsäuregas eingeleitet, bis sich der gebildete Ester bereits in der Siedehitze ausschied. (Ausbeute 33 g.) Durch Krystallisation aus Methylalkohol erhält man den 4-Brom-3-Nitrobenzoësäuremethylester in Form schöner, grosser, glänzender Nadeln, die bei 104° schmelzen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn sind und von den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden.

0.2574 g Sbst.: 12 ccm N (20°, 732 mm).

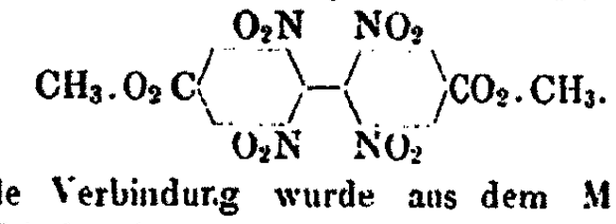
$C_8H_6O_4NBr$. Ber. N 5.38. Gef. N 5.02.

5 g Bromnitrobenzoësäuremethylester wurden mit 2.5 g Kupfer auf bekannte Weise bis 170° erwärmt und durch kurzes Erhitzen (ca. 20 Minuten) auf 185° die Reaction zu Ende geführt. Nachdem die Schmelze mit Toluol wiederholt ausgekocht wurde, scheidet sich aus der filtrirten, stark eingeengten Lösung, besonders auf Zusatz von etwas Ligroïn, der Dimethylester der 2.2'-Dinitro-4.4'-Biphenyldicarbonsäure in kleinen, gelben Krystallen aus (Ausbeute 81 pCt.). Dieselben werden durch einmaliges Umlösen aus Methylalkohol in grossen, schönen Prismen erhalten, die bei 159—160° schmelzen, leicht in Eisessig und Benzol mit gelber Farbe, schwieriger in Alkohol und fast nicht in Aether und Ligroïn löslich sind.

0.1852 g Sbst.: 12.2 ccm N (22°, 729 mm). — 0.1618 g Sbst.: 0.3172 g CO_2, 0.0106 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_8N_2$. Ber. C 53.33, H 3.33. N 7.77.
Gef. » 53.46, » 3.47, » 7.17.

2.2'.6.6'-Tetranitro-4.4'-Biphenyl-Dicarbonsäure-Dimethylester,



Vorstehende Verbindung wurde aus dem Methylester der 4-Chlor-3.5-Dinitrobenzoësäure dargestellt, jedoch muss auch

bei diesem Polynitrokörper die Condensation in Nitrobenzollösung vorgenommen werden, da beim Zusammenschmelzen des Esters mit Kupfer bei ca. 130° eine äusserst lebhafte, explosionsartige Reaction stattfand.

Der zu den Versuchen nöthige Ester wurde aus der, von Hrn. F. Kehrmann uns freundlichst zur Verfügung gestellten Chlordinitrobenzoësäure gewonnen. Der durch Einleiten von Salzsäuregas in die siedende Lösung von 20 g Säure in 60 ccm Metylalkohol dargestellte Ester krystallisirt aus Methylalkohol in schönen, langen schwachgelb gefärbten Nadeln, welche schwierig von Wasser, leicht aber von den gebräuchlichen Lösungsmitteln aufgenommen werden und bei 175° schmelzen.

0.1720 g Sbst.: 17 ccm N (22°, 728 mm).

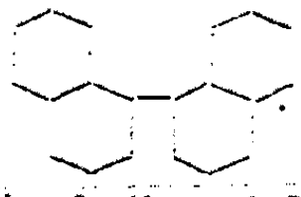
$C_8H_5O_4N_2Cl$. Ber. N 10.74. Gef. N 10.74.

6 g 4-Chlor-3.5-Dinitrobenzoësäuremethylester werden in 40 ccm Nitrobenzol gelöst und 4.3 g (3 Mol.) Kupfer allmählich hinzugefügt. Die Umsetzung verläuft recht gut, und das Kupfer wird nach und nach angegriffen. Aus der braunen, filtrirten Lösung scheidet sich nach starker Concentration auf Zusatz von Ligroïn der Tetranitrobiphenyl-Dicarbonsäure-Dimethylester in braunen Krystallen ab. (Ausbeute 54 pCt. der Theorie). Dieselben werden in wenig heissem Benzol gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht und filtrirt, wobei man beim Erkalten fast farblose Nadeln erhält, die bei 173° schmelzen. Dieselben sind wenig löslich in Alkohol, leicht dagegen in kochendem Benzol und fast unlöslich in Ligroïn.

0.1640 g Sbst.: 18.8 ccm N (22°, 729 mm). — 0.1234 g Sbst.: 0.1940 g CO_2, 0.0286 g H_2O.

$C_{16}H_{10}O_{12}N_4$. Ber. C 42.66, H 2.22, N 12.44.
Gef. » 42.87, » 2.57, » 12.46.

Nachdem wir im Vorstehenden die Ueberführung von verschiedenen Halogennitrobenzolderivaten mittels Kupfer in die entsprechenden Biphenylverbindungen beschrieben haben, möchten wir heute noch die Condensation eines nitrofreien Derivates, nämlich des α-Jodnaphtalins mit Kupfer erwähnen.

1.1'-Binaphtyl, 

Beim Erhitzen von 5 g α-Jodnaphtalin und 2.5 g Kupfer im Reagensrohre macht sich bei 260° eine Veränderung des Kupfers bemerkbar und erst bei 285° ist die Umsetzung beendigt. Man extrahirt das Reactionsproduct mit Alkohol, wobei sich beim Erkalten der filtrirten stark concentrirten Lösung das 1.1'-Binaphtyl in weissen Krystallblättchen abscheidet. (Ausbeute 1.9 g; 74 pCt. der Theorie).

Durch Umkrystallisiren aus Ligroïn erhält man die Substanz rein. Dieselbe schmilzt bei 155° corr. (Lossen[1]) giebt 154° an), ist löslich in kaltem Benzol und siedendem Ligroïn und besitzt im Uebrigen die von Lossen angegebenen Eigenschaften.

0.1426 g Sbst.: 0.4948 g CO_2, 0.0738 g H_2O.

$C_{20}H_{14}$. Ber. C 94.49, H 5.51.
Gef. » 94.63, » 5.75.

Genf, den 1. Juni 1901. Universitätslaboratorium.

386. Arthur Weinschenk: Ueber eine Condensation von Aceton mit Harnstoff.

[Aus dem chem. Laboratorium des physikalischen Vereins in Frankfurt a/M.]

(Eingegangen am 19. Juni 1901.)

Ueber Condensation von Aceton mit Harnstoff habe ich trotz eifrigen Suchens in der Litteratur nur eine einzige Angabe von P. Riehm[2]) finden können. Dieser Autor ist durch Erhitzen von Aceton und Harnstoff mit Condensationsmitteln, wie Chlorzink und Phosphorpentoxyd, auf eine Temperatur von 110—140° zu sauerstoffreien Pyridinbasen gelangt.

Es war nun von Interesse, zu untersuchen, ob man nicht durch Wahl geeigneter Bedingungen bei einer niedrigeren Temperatur zu einem echten, also sauerstoffhaltigen Harnstoffderivat gelangen könne. Ich habe derartige Versuche ursprünglich in der Absicht unternommen, ringförmige Harnstoffverbindungen direct aus Aceton darzustellen, habe indess ein Product von der Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O_2N_4$ erhalten, dessen relativ leichte Spaltbarkeit in seine Componenten eine ringförmige Auffassung unwahrscheinlich macht. Die Elementaranalyse des Körpers lehrt, dass sich 3 Moleküle Aceton mit 2 Molekülen Harnstoff unter Austritt von 3 Molekülen Wasser vereinigen. Das Condensationsproduct ist als Triacetondiharnstoff zu bezeichnen, welchem die Constitutionsformel

$$\begin{array}{ccccc} CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \\ | & & | & & | \\ C{:}N.CO.NH.C.NH.CO.N{:}C \\ | & & | & & | \\ CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \end{array}$$

zukommen dürfte.

Während Harnstoff als solcher mit Aceton sich weder bei gewöhnlicher Temperatur noch auch beim Kochen am Rückflusskühler condensirt, gelang die Vereinigung von salzsaurem Harnstoff mit

[1]) Ann. d. Chem. 141, 79 [1867]. [2]) Ann. d. Chem. 238, 20.

dem siedenden Keton, wenn auch bisher nicht gerade mit guter Ausbeute, so doch relativ leicht.

Die Darstellung von salzsaurem Harnstoff bewirkte ich, indem ich in den unter wasserfreiem Aceton suspendirten Harnstoff direct gasförmigen Chlorwasserstoff einleitete. Hierbei beobachtete ich Folgendes:

Beim Einleiten von Salzsäuregas in das Gemenge von überschüssigem Aceton und Harnstoff, wobei merkliche Erwärmung stattfindet, verschwinden allmählich die Krystalle des Harnstoffs, und an ihre Stelle tritt zunächst ein öliges Gemisch von salzsaurem Harnstoff mit etwas Aceton. Wird nach dem völligen Verschwinden der Krystalle das Einleiten von Chlorwasserstoffgas fortgesetzt, so löst sich das ölige Gemisch im Aceton allmählich wieder zu einer klaren Lösung auf. Die Erklärung dieser Erscheinung liegt darin, dass sich zunächst ein chlorwasserstoffärmeres Hydrochlorid des Harnstoffs bildet, welches in Aceton schwer löslich ist, und dass dieses durch weitere gasförmige Salzsäure in ein leicht acetonlösliches, säurereicheres Salz übergeführt wird. In der That finden sich in der Litteratur zwei verschiedene Hydrochloride des Harnstoffs beschrieben. So erhielt Dessaignes[1]) ein Salz von der Zusammensetzung $2CH_4ON_2.HCl$, während Erdmann und Krutzsch[2]) bereits vorher ein solches von der Zusammensetzung $CH_4ON_2.HCl$ gewonnen hatten.

Zur Darstellung des Condensationsproductes leitet man zweckmässig so lange gasförmige Salzsäure in das Gemenge von Aceton und Harnstoff, bis die Harnstoffkrystalle nahezu verschwunden sind, und kocht das entstandene ölige Gemisch ca. 7 Stunden mit dem überstehenden Aceton am Rückflusskühler. Nach dieser Zeit zeigte sich das theilweise noch vorhandene Oel reichlich von farblosen Kryställchen des Triacetondiharnstoffs durchsetzt, welche sich indessen bei längerem Kochen kaum mehr vermehrten. Zu ihrer Gewinnung wurde der nicht condensirte salzsaure Harnstoff durch Zusatz von Alkohol zur Reactionsmasse in Lösung gebracht, das Condensationsproduct abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Die Ausbeute betrug gewöhnlich etwas mehr als die Hälfte vom Gewicht des angewendeten Harnstoffs. Das Product erwies sich als salzsäurefrei.

Zur Analyse wurde die Substanz aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie scheidet sich daraus beim Erkalten mitunter in centimeterlangen Krystallen, welche schief abgeschnittene Blätter darstellen, mit 3 Molekülen Krystallwasser aus. Das Letztere entweicht sowohl im Vacuum als bei 100° langsam und unvollständig, indessen vollständig bei 120—125°.

---

[1]) Jahresberichte 1854, 677 (Beilstein I, 1294).

[2]) Journ. f. prakt. Chem., A. F. 25, 506 (Beilstein I, 1294).

1.6822 g Sbst.: 0.3019 g Verlust.

$C_{11}H_{20}O_3N_4, 3H_2O$. Ber. H_2O 18.36. Gef. H_2O 17.95.

0.1324 g (bei 120—125° getrocknet) Sbst.: 0.2692 g CO_2, 0.1004 g H_2O. — 0.1163 g Sbst.: 23.6 ccm N (13.5°, 751.5 mm). — 0.1221 g Sbst.: 24.8 ccm N (15°, 749 mm).

$C_{11}H_{20}O_3N_4$. Ber. C 55.00, H 8.33, N 23.33.

Gef. » 55.44, » 8.42, » 23.66, 23.44.

Der Triacetondiharnstoff besitzt eine nur mässige Löslichkeit in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, es genügen indess schon ca. 2 Theile kochenden Wassers zur Lösung. In Aethyl- und Methyl-Alkohol ist er in der Kälte schwer, bedeutend leichter in der Wärme löslich. Aus letzteren Solventien scheidet er sich häufig in magnetnadelförmigen Krystallen aus. In Aether ist er unlöslich. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz liegt bei 265—268° (uncorr.), wobei sie sich zersetzt. Geringe Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt stark herab.

Kalten, verdünnten Säuren gegenüber verhält sich der Triacetondiharnstoff wie eine Base, indem er von denselben bedeutend leichter als von Wasser gelöst und aus der sauren Lösung durch Alkalien wieder ausgefällt wird.

Gegen unter gewöhnlichem Druck siedendes Wasser ist der Körper vollkommen beständig; dagegen erleidet er mit Wasser im Einschmelzrohr bei Temperaturen, welche 140—150° übersteigen, Spaltung in Ammoniak, Kohlensäure und Aceton.

Dieselbe Zersetzung erleidet er mit verdünnten Säuren, Alkalien und alkalischen Erden schon bei weit niedrigeren Temperaturen. Beim Kochen mit verdünnter Salz- und Schwefelsäure färbte sich die Flüssigkeit alsbald zunächst gelb, dann tief gelbroth. Neben den bereits genannten Zersetzungsproducten fanden sich bei dieser Art der Spaltung äusserst minimale Mengen einer eigenartig riechenden, sowie einer amorphen, in Aether löslichen Substanz basischen Charakters vor. Starke, nitrosefreie Salpetersäure zersetzt bei gelindem Erwärmen die Substanz in Harnstoff und Aceton. Der erstere scheidet sich aus der Lösung als salpetersaurer Harnstoff beim Erkalten ab.

Alkalien und alkalische Erden spalten den Triacetondiharnstoff zwar langsamer als Säuren, jedoch liefert die mit Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur übergossene Substanz bei Zugabe von etwas Jod bereits deutlichen Jodoformgeruch (Bildung von Aceton).

Es ist mir gegenwärtig nicht möglich, analog auszuführende Condensationen der Ketone mit Harnstoffen zu versuchen; ich möchte mir derartige Untersuchungen für einige Zeit vorbehalten.

337. Fr. Fichter und Sylvain Hirsch: Versuche zu einer neuen Synthese $\gamma\delta$-ungesättigter Säuren.

(Eingegangen am 19. Juni 1901.)

Bei der Condensation der Aldehyde mit Fettsäuren erhält man bei Verwendung geeigneter Methoden ungesättigte Säuren mit einer Doppelbindung zwischen dem ursprünglichen endständigen Kohlenstoffatom des Aldehyds und dem α-Kohlenstoffatom der Fettsäure: führt man die Reaction mit einem ungesättigten Aldehyd durch, so gewinnt man Säuren mit zwei Doppelbindungen, wie die bekannten Perkin'schen Synthesen der Cinnamenyl-acrylsäure, -crotonsäure und angelicasäure[1]) beweisen. Jene Säuren enthalten die zwei Doppelbindungen in den Stellungen $\alpha\beta$ und $\gamma\delta$, und wenn man sie der Reduction unterwirft, so gehen sie in einfach ungesättigte Säuren mit der Doppelbindung in $\beta\gamma$ Stellung über: diese Erscheinung ist von Fittig[2]) und von v. Baeyer[3]) an einer Reihe von Beispielen bewiesen und durch Thiele[4]) neuerdings zu einer Theorie ausgebaut worden.

Wenn man die Condensation eines ungesättigten Aldehydes mit einer Säure so einrichten konnte, dass eine Säure mit zwei Doppelbindungen in den Stellungen $\beta\gamma$ und $\delta\varepsilon$ entstand, so musste diese sich nach den bisherigen Erfahrungen durch Reduction überführen lassen in eine $\gamma\delta$-ungesättigte Säure und es war damit ein neuer Weg zur Synthese dieser Klasse von Säuren gegeben[5]). Nun ist es aber nicht möglich, die Condensation in dem Sinne zu leiten, dass der Aldehyd direct am β-Kohlenstoff der verwendeten Säure eingreift, ausser wenn die β-Methylenwasserstoffatome unter dem Einfluss negativer Gruppen beweglich gemacht sind: wir wählten daher für unsere Versuche die Bernsteinsäure in der Hoffnung, aus dem erhaltenen Condensationsproduct die mittelständige Carboxylgruppe abspalten zu können.

In der That gelang auch der erste Schritt, die Darstellung der in Bezug auf die endständige Carboxylgruppe $\beta\gamma$-$\delta\varepsilon$-ungesättigten Cinnamenylitaconsäure,

$$C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}C(COOH).CH_2.COOH,$$

[1]) Journ. Chem. Soc. 1877, I, 403.

[2]) Piperinsäure und Hydropiperinsäure, Ann. d. Chem. 227, 31 (1885, und diese Berichte 20, 414 [1887]: Sorbinsäure und Hydrosorbinsäure, Ann. d. Chem. 255, 12 (1889).

[3]) Dihydro- und Tetrahydro-teperephtalsäure, Ann. d. Chem. 251, 273 [1889]: Baeyer und Rupe, Muconsäure und Hydromuconsäure, Ann. d. Chem. 256, 1 (1889).

[4]) Ann. d. Chem. 306, 87 [1890].

[5]) Vergl. Fichter, diese Berichte 29, 2367 [1896].

ohne Schwierigkeiten aus Zimmtaldehyd und Bernsteinsäureester nach der Methode von Claisen[1]): und dass die Säure die ihr zugeschriebene Constitution besitzt, konnten wir durch Reduction zur Phenaethylidenbrenzweinsäure,

$$C_6H_5.CH_2.CH{:}CH.CH(CO\,OH).CH_2.COOH,$$

durch Umlagerung derselben zur Phenäthylitaconsäure,

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH{:}C(CO\,OH).CH_2.CO\,OH,$$

und durch die schliessliche Reduction der Letzteren zur Phenäthylbrenzweinsäure,

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH(COOH).CH_2.COOH,$$

auf dem classischen, von Fittig und von v. Baeyer bei ihren Arbeiten mit zweifach ungesättigten Säuren beschrittenen Wege nachweisen. Die Phenäthylidenbrenzweinsäure repräsentirt den Typus einer in Bezug auf die endständige Carboxylgruppe $\gamma\delta$-ungesättigten Säure, aber sie enthält noch eine mittelständige Carboxylgruppe, deren Abspaltung wir nicht erreicht haben.

Cinnamenylitaconsäure.

Durch Condensation von ein Mol.-Gew. Zimmtaldehyd mit einem Mol.-Gew. Bernsteinsäureester bei Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat resultirt eine dunkelbraune, gallertartige Masse, deren wässrige Lösung beim Ansäuern und Extrahiren mit Aether nur sehr unreines Product liefert. Ein Theil dieser Rohsäure wird durch Behandlung mit Chloroform in krystallinischem Zustand isolirt; die Hauptmenge aber wird in den Ester verwandelt und dieser im Vacuum destillirt. Man erhält dabei den Ester als farbloses Oel, das durch Verseifung fast reine Säure giebt. Die Cinnamenylitaconsäure krystallisirt in weissen, feinen, glänzenden, wolligen Nädelchen aus Aceton und schmilzt bei 215—218° unter Zersetzung; sie ist unlöslich in Chloroform, Wasser und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Eisessig, leichter in Aether und Aceton.

$C_{13}H_{12}O_4$. Ber. C 67.24, H 5.13.
Gef. » 67.33, » 5.27.

Calciumsalz: feinpulveriger Niederschlag aus mikroskopischen Nädelchen.

$C_{13}H_{10}O_4Ca + H_2O$. Ber. Ca 13.89, aq 6.6.
Gef. » 13.74, » 7.5.

Als Nebenproduct entsteht bei dieser Condensation ein Kohlenwasserstoff, der bei der Destillation des Esters in Folge seines niedrigeren Siedepunktes isolirt werden kann; er krystallisirt in grossen durchsichtigen Tafeln aus Benzol, schmilzt bei 124° und verdankt

[1]) Diese Berichte 23, 976 [1890].

seine Bildung offenbar der Condensation von zwei Zimmtaldehydmolekeln mit einer Bernsteinmolekel unter Abspaltung von Kohlendioxyd. Er ist aufzufassen als 1.8-Diphenylocta-1.3.5.7-tetren,

$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$.

$C_{20}H_{18}$. Ber. C 93.02, H 6.98.
Gef. » 92.98, » 6.85.

Phenäthylidenbrenzweinsäure.

Cinnamenylitaconsäure liefert bei der Reduction mit überschüssigem Natriumamalgam in kalter, zeitweise neutralisirter Lösung die Phenäthylidenbrenzweinsäure. Sie krystallisirt aus Benzol in Warzen, die aus feinen weissen, radial angeordneten Nädelchen bestehen; aus Aether kommt sie in büschelförmig gruppirten Täfelchen. Sie schmilzt bei 112° und ist leicht löslich in Benzol, Aceton und Aether, ziemlich leicht in Wasser, fast unlöslich in Eisessig.

$C_{13}H_{14}O_4$. Ber. C 66.66, H 5.98.
Gef. » 66.48, » 6.24.

Calciumsalz: glänzende, in Wasser schwer lösliche Flitterchen.

$C_{13}H_{12}O_4Ca + 2H_2O$. Ber. Ca 12.99, aq 11.70.
Gef. » 12.83, » 12.10.

Baryumsalz: schuppenartige, schwach glänzende Krystallaggregate, in Wasser etwas leichter löslich als das Calciumsalz.

$C_{13}H_{12}O_4Ba + H_2O$. Ber. Ba 35.40, aq 4.65.
Gef. » 35.33, » 4.98.

Phenäthylitaconsäure.

Durch 30-stündiges Kochen mit dem Zehnfachen des zur Neutralisation nöthigen Natriumhydroxyds in 25-procentiger, wässriger Lösung lagert sich die Phenäthylidenbrenzweinsäure um in die Phenäthylitaconsäure:

$C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH(COOH).CH_2.COOH$
➤ $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:C(COOH).CH_2.COOH$.

Diese Umlagerung verläuft mit guter Ausbeute, was leicht verständlich erscheint, wenn man in Berücksichtigung zieht, dass die Phenäthylidenbrenzweinsäure die Constitution der fetten Aticonsäuren von Fittig besitzt; diese aber lagern sich beim Kochen mit Natronlauge zu mehr als 70 pCt. in die entsprechende Itaconsäuren um[1]).

Die Phenäthylitaconsäure krystallisirt aus Benzol oder noch schöner aus Wasser in weissen, langen, glänzenden, büschelig verwachsenen Nadeln vom Schmp. 153°.

$C_{13}H_{14}O_4$. Ber. C 66.66, H 5.98.
Gef. » 66.39, » 5.98.

[1]) Ann. d. Chem. 304, 221 und 325 [1899].

Calciumsalz: weisser, anscheinend amorpher Niederschlag.

$C_{13}H_{12}O_4Ca + H_2O$. Ber. Ca 13.79, aq 6.20.
Gef. » 13.59, » 6.31.

Phenäthylbrenzweinsäure.

Die Phenäthylitaconsäure wird durch einen grossen Ueberschuss von Natriumamalgam in sauer gehaltener warmer Lösung reducirt zur Phenäthylbrenzweinsäure, die aus einer Mischung von Benzol und Petroläther in breiten, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt derselben stieg beim Liegen an der Luft bei Sommertemperatur von 83° bis auf 95° und zwar offenbar unter Bildung des Anhydrids.

$C_{13}H_{14}O_3$. Ber. C 71.55, H 6.42.
Gef. » 70.75, » 6.85.

Eine genauere Untersuchung dieser Verhältnisse ist uns wegen Materialmangel nicht möglich gewesen.

Basel, Juni 1901. Universitätslaboratorium.

338. Hans Rupe und Max Ronus: Ueber Cineolsäure.

[III. Abhandlung[1].]

(Eingegangen am 19. Juni 1901.)

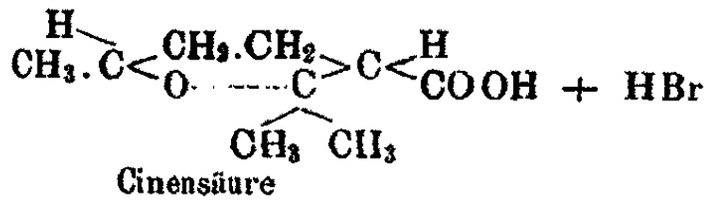
In der ersten Abhandlung über die Cineolsäure wurde neben der Untersuchung über die Constitution der Säure — wobei die zweite Formel von Wallach[2]) bestätigt werden konnte — auch das Verhalten des typischen Sauerstoffatoms des Cineolringes und die in diesem herrschenden Spannungsverhältnisse einer näheren Berücksichtigung unterzogen. Es hat sich hierbei gezeigt, dass die Spannung vom Cineol zur Cineolsäure hin abnimmt; als Maass für diese Zustände kann das Verhalten gegenüber den Halogenwasserstoffsäuren gelten: Cineol wird durch dieselben sehr leicht, Cineolsäure garnicht mehr, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur nicht, aufgespalten. Die Valenzen der beiden, das »Brückensauerstoffatom« tragenden Kohlenstoffatome dürften im Cineol eben bedeutend stärker abgelenkt sein, als dies in der Cineolsäure der Fall ist; andererseits muss die Cineolsäure, wenn das schliessende Sauerstoffatom entfernt wird, in eine offene Kette übergehen, während im Cineol in diesem Falle die cyclische Verbindung (ein Terpin- oder Limonen-Derivat) bestehen bleibt. In der Mitte zwischen beiden, aber näher dem Cineol, steht nun die

[1]) Erste Abhandlung: diese Berichte 33, 1129 [1900]; zweite Abhandlung: diese Berichte 33, 3541 [1900].

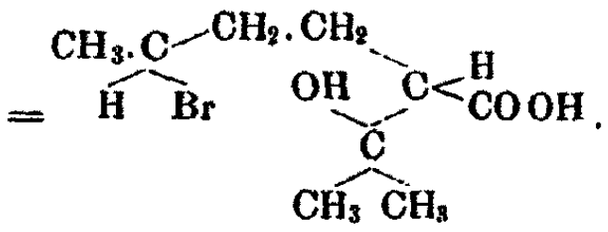
[2]) Ann. d. Chem. 291, 350 [1896].

α-Cinensäure[1]), die aus der Cineolsäure durch Erhitzen mit Wasser unter Druck, unter Abspaltung von Kohlensäure entsteht. Schon in der ersten Abhandlung erwähnten wir, dass Bromwasserstoff auch in der Kälte die Sauerstoffbindung der Cinensäure theilweise aufspaltet; wir haben dieses Verhalten nun näher untersucht.

Der Vorgang vollzieht sich nach der Gleichung:



Cinensäure



Es entsteht die

Brom-2-methoäthylol-5-Hexansäure-6,

man findet jedoch immer noch unveränderte Cinensäure vor; die Aufspaltung ist also zunächst keine vollständige. Ganz anders verhält sich Cineol, hier bildet sich, wie bekannt, sogleich ein Dipentendihydrobromid und zwar quantitativ; wenigstens konnten wir bei der Wiederholung der bekannten Versuche Baeyer's[2]) mit Sicherheit kein unverändertes Cineol mehr nachweisen[3]). Lässt man in unserem Falle α-Cinensäure lange mit Bromwasserstoff in Berührung, so verschwindet sowohl die Cinensäure als die Monobromoxysäure, es bildet sich dann vermuthlich eine Dibromsäure, die wir wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht näher untersuchten.

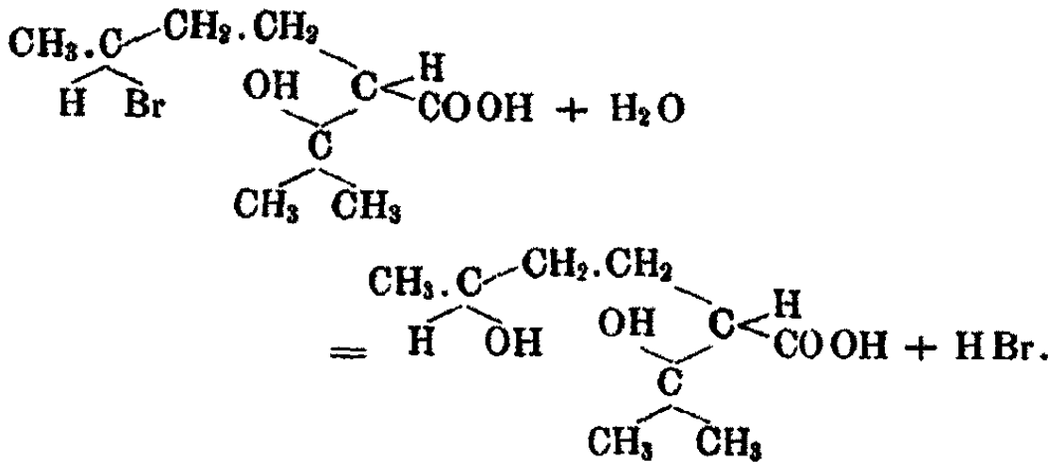
---

[1]) In einer vorläufigen Mittheilung, die ich bei Gelegenheit der Versammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Bern 1898 über die Constitution der Cineolsäure machte, wurde die Cinensäure noch »Cineolensäure« genannt, und diese Bezeichnung findet sich auch in einem Referate über diesen Vortrag im Chemischen Centralblatt (1898, II., 1055). In der ersten Abhandlung jedoch über die Cineolsäure, hatte ich den Namen Cineolensäure fallen gelassen (da er an Campholensäure erinnert, ohne eine Berechtigung dazu zu haben), vergass jedoch, auf diese Aenderung besonders aufmerksam zu machen. Wegen der in dieser Abhandlung beschriebenen neuen stereoisomeren β-Cinensäure muss die alte Cinensäure jetzt als α-Säure bezeichnet werden. Rupe.

[2]) Diese Berichte 26, 2863 [1893].

[3]) Durch Ammoniak und Amine dagegen wird Cineol nur sehr schwierig angegriffen; es ist uns bis jetzt nicht gelungen, mit alkoholischem Ammoniak, Anilin oder Diäthylamin nennenswerthe Mengen von Cineol aufzuspalten. Die Einwirkung von Ammoniak auf Cineolsäure und Cinensäure wird jetzt untersucht werden.

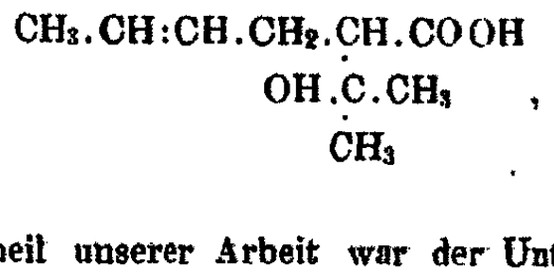
Dass dem Einwirkungsproducte von Bromwasserstoff auf Cinensäure die von uns aufgestellte Formel wirklich zukommt, ergiebt sich aus dem Verhalten desselben gegenüber Wasser und wässrigen Alkalien. Es wird nämlich dadurch mit grösster Leichtigkeit Brom gegen Hydroxyl umgetauscht unter Bildung einer Dioxysäure:



Es entsteht die

Hexanol-2-methoäthylol-5-säure-6.

Würde das Brom bei der Cinensäure-Aufspaltung an das Kohlenstoffatom treten, welches die gem. Dimethylgruppe trägt, so würde vermuthlich bei der Behandlung mit wässrigen Alkalien eine ungesättigte Säure entstehen. Mit alkoholischem Kali dagegen geht die Bromoxysäure in die in der ersten Abhandlung [1]) beschriebene Methoäthylolhexensäure:

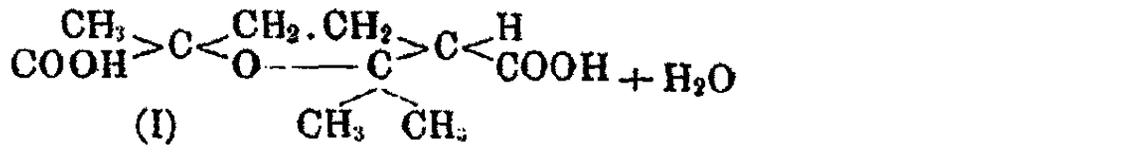


über.

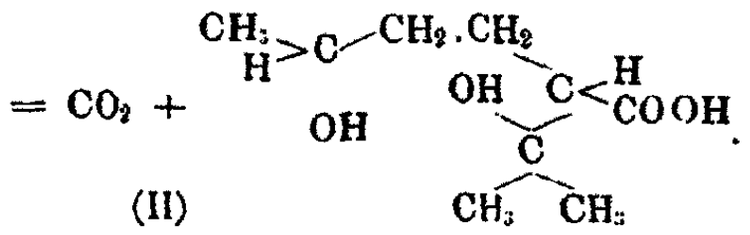
Der übrige Theil unserer Arbeit war der Untersuchung der in Aether schwer löslichen Spaltungsproducte der Cineolsäure gewidmet. Der dicke, zähe Syrup, der beim Eindampfen der mit Aether extrahirten wässrigen, von dem Erhitzen unter Druck herrührenden Lösung zurückblieb, bestand zum Theil aus einer gesättigten, leicht in Wasser löslichen Säure, zum Theil aus den Aluminium- und Eisen-Salzen anderer Säuren; die Metalle stammten aus dem Email des von uns benutzten Pfungst'schen Autoklaven, der ziemlich stark gelitten hatte. Die freie Säure konnte durch Auskochen mit Essigester gewonnen werden. Diese Säure, die gegen Permanganat sehr beständig ist, ist identisch mit der oben erwähnten Dioxysäure (II), die aus der gebromten Monooxysäure mit Wasser oder wässrigen Al-

[1]) loc. cit. 1136.

kalien entsteht, sie bildet sich also aus der Cineolsäure (I) nach folgender Gleichung:



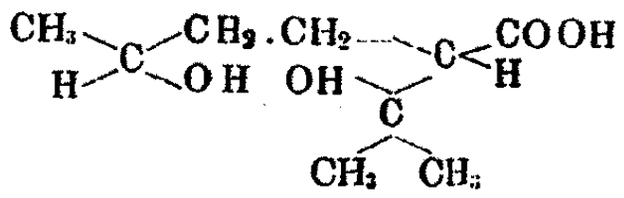
(I)

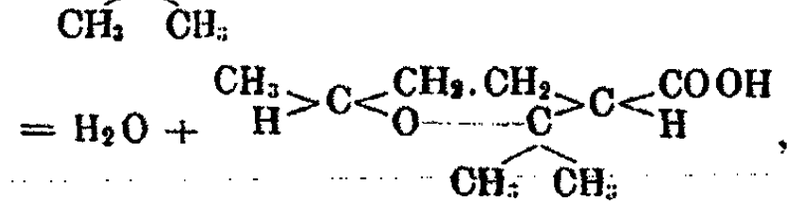


(II)

Bei einem Blick auf diese Formel fällt sogleich auf, dass sich hier in der δ-Stellung zum Carboxyl eine Hydroxylgruppe befindet, ohne dass die Säure ein Lacton bildet; die gewöhnlichen Mittel zur Herstellung eines solchen versagen hier gänzlich. Dieses eigenthümliche Verhalten wird verständlich, wenn man das Modell dieser Dioxysäure betrachtet.

Bedingt durch die eigenartige Constitution (oder Configuration) derselben, befinden sich das δ-Hydroxyl und Carboxyl in einer sehr ungünstigen — entfernten — Stellung zu einander, während andererseits die beiden Hydroxyle eine sehr begünstigte — genäherte — Lage zu einander einnehmen, sodass zwischen ihnen eine Wasserabspaltung und Ringschliessung möglich erscheint,





wobei Cinensäure entstehen würde.

Dies ist nun in der That der Fall; destillirt man die Dioxysäure unter vermindertem Druck, so geht sie zu einem grossen Theil in α-Cinensäure über, und dieselbe Umwandlung erzielt man, wenn man die Dioxysäure mit Wasser unter Druck bei 150° erhitzt. Wegen dieses leichten Ueberganges von einer Säure mit offener Kette zu einer solchen, die man noch als einen Vertreter der Terpen- oder der hydrocyclischen Reihe betrachten kann, möchten wir vorschlagen, die Verbindung: »Cinogensäure« zu nennen.

Aus diesem Uebergange geht nun zunächst das hervor, dass bei der Aufspaltung des Cineolsäureringes zur Dioxysäure und somit auch zur Brommethoäthylolhexansäure eine Drehung des Systems nicht stattgefunden haben kann. Dann aber auch halten wir es für nicht un-

wahrscheinlich — wenn wir die Frage vorläufig auch noch offen lassen müssen —, dass die Cinogensäure überhaupt das erste Product der Cineolsäure-Aufspaltung ist und erst secundär daraus Cinensäure und die übrigen Spaltungsproducte entstehen[1]).

Das Gemenge der Aluminium und Eisen-Salze wurde nach dem Versetzen mit Salzsäure mit Aether gründlich erschöpft; bei der Untersuchung der auf diese Weise gewonnenen Producte machten wir eine eigenthümliche Beobachtung. Als eine Probe des Aetherrückstandes destillirt wurde, ging reine α-Cinensäure über; als ein halbes Jahr später die ganze Menge verarbeitet wurde, erhielten wir nur flüssige Destillate, aus welchen neben einem verhältnissmässig kleinen Quantum α-Cinensäure hauptsächlich α-Cinensäureäthylester und eine neue, isomere flüssige Cinensäure isolirt werden konnten. Die Entstehung des Esters lässt sich durch die Anwesenheit von Alkohol, der aus den grossen, zur Extraction verwandten Aethermengen stammte, bei gleichzeitigem Vorhandensein von Spuren von Mineralsäure leicht erklären; schwieriger jedoch ist es, das Auftreten der isomeren neuen Cinensäure zu verstehen, indem uns eine Umwandlung der α-Cinensäure in der Kälte unter solchen Bedingungen bis jetzt noch nicht geglückt ist.

Die neue flüssige Cinensäure ist mit der schon bekannten stereoisomer nach Art der *cis-trans*-Isomerie. Beispiele von solcher Stereoisomerie bei alkylirten hydrocyclischen Monocarbonsäuren sind noch nicht sehr viele bekannt. Es gehören hierher z. B. die beiden Hexahydropara-toluylsäuren, (die eine von Serebrjakoff[2]) und von Einhorn und Willstätter[3]) durch Reduction von para-Toluylsäure, die andere von Einhorn und Willstätter[4]) aus der Methylendihydrobenzoësäure dargestellt), ferner die zwei Hexahydro-ortho-Toluylsäuren von H. Goodwin und W. H. Perkin jun.[5]) Die Stereoisomerie liess sich in unserem Falle direct beweisen, da es gelang, die neue β-Cinensäure durch Oeffnung des Ringes in die gleiche

---

[1]) Jedenfalls zeigt dieser Versuch aufs Neue, wie ungemein zweckdienlich und fruchtbar für solche Ueberlegungen die v. Baeyer'sche Spannungstheorie ist; das Kohlenstoffskelett der Cinogensäure bildet einen (offenen) Fünfring, die beiden Hydroxyle sind sich deswegen so sehr genähert, dass eine Wasserabspaltung leicht eintreten muss, unter Bildung eines Sechsringes, der aber vielleicht, da das schliessende Glied ein Sauerstoffatom ist, in seinen Spannungsverhältnissen einem Fünfringe näher steht. Die Bildung der Cinensäure aus der Cinogensäure entspricht dem Uebergange vom Terpin zum Cineol, nur dass dieser weit schwieriger und deswegen mit viel geringerer Ausbeute an Cineol erfolgt, übereinstimmend mit den im Cineol herrschenden Spannungsverhältnissen.

[2]) Journ. für pract. Chem. 49, 76 [1894]. [3]) Ann. d. Chem. 280, 160.

[4]) Ann. d. Chem. 280, 156 [1894]. [5]) Journ. Chem. Soc. 1895, 119.

Dioxysäure (Cinogensäure) überzuführen, die auch aus der ersten α-Cinensäure entsteht. Welches von den beiden Isomeren hier *cis*- und welches *trans*- ist (in Beziehung auf die verschiedene Orientirung von Carboxyl und dem 4-Methyl), ist hier natürlich mit Sicherheit nicht anzugeben; jedenfalls aber ist die neue, flüssige β-Säure die stabile Säure, denn die feste α-Verbindung geht beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck bei 150° so gut wie vollständig in die β-Säure über. Deswegen ist die α-Säure vielleicht als die *cis*-, die β-Säure als die *trans*-Cinensäure aufzufassen.

Die β-Cinensäure entsteht nun auch in verhältnissmässig guter Ausbeute beim Erhitzen von Cineolsäure selbst mit verdünnter Schwefelsäure; es ist das diejenige Verbindung, deren wir in der ersten Abhandlung[1]) schon Erwähnung thaten und von der wir annahmen, dass sie möglicherweise mit einer von Wallach und Gildemeister[2]) durch trockene Destillation von Cineolsäure in nur kleiner Menge erhaltenen isomeren Säure identisch sein könne. Diese Annahme hat sich nun als unrichtig herausgestellt, die genaue Untersuchung unserer Säure zeigte, dass die Eigenschaften derselben von denjenigen der Säure von Wallach und Gildemeister ganz verschieden sind.

Wenn man die Cineolsäure wegen ihres leichten Ueberganges in das Anhydrid als *cis*-Säure betrachten will, so fehlt uns noch die *trans*-Cineolsäure; sollte diese aufgefunden werden, so würde sie vermuthlich beim Erhitzen mit Wasser, da hierbei keinerlei Drehung im System eintritt, die β-Cinensäure liefern.

Brom-2-methoäthylol-5-hexansäure-6.

$$CH_3.CH.Br.CH_2.CH_2.CH.COOH$$
$$CH_3.C.OH$$
$$CH_3$$

Die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf α-Cinensäure geht, wie schon erwähnt, in anderer Weise vor sich als beim Cineol, indem zunächst nur eine Monobrom-oxysäure gebildet wird, wobei jedoch immer eine gewisse Menge Cinensäure unangegriffen bleibt.

Fein gepulverte Cinensäure wird in der gerade genügenden Menge Eisessig gelöst und mit bei 0° gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff vermischt. Lässt man nun 24 Stunden im Eisschrank stehen, so beobachtet man häufig, dass ein Theil der gebromten Säure sich in hübschen Krystallen ausscheidet; manchmal allerdings trat unter sonst ganz gleichen Bedingungen eine Krystallisation nicht ein. Es wird

---

[1]) loc. cit. 1132.

[2]) Ann. d. Chem. 246, 274 [1888]; 258, 322 [1890]; 271, 26 [1892].

nun auf zerstossenes Eis gegossen, das sich in weissen Nädelchen abscheidende Reactionsproduct sofort abgesogen und mit Eiswasser gewaschen; man presst es dann zwischen Fliesspapier ab und trocknet im Exsiccator. Zum Umkrystallisiren verwendet man zuerst zweckmässig Ligroïn (Sdp. ca. 60°), in welchem die Verbindung in der Kälte ziemlich schwer löslich ist. Dadurch gelingt eine vollständige Trennung von der stets mitausgefällten Cinensäure, die in Ligroïn viel leichter löslich ist und erst nach ziemlich starkem Eindunsten der Krystallisations-Mutterlauge herauskommt. Später löst man die gebromte Säure in trockenem Aether, vermischt mit Ligroïn bis zur beginnenden Trübung und lässt stehen; sie krystallisirt dann in feinen weissen, zu Sternchen vereinigten Nädelchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 97—98°.

Die Substanz ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Ligroïn. Wird sie unter Eiskühlung in Soda aufgenommen und mit einem Tropfen Permanganat versetzt, verschwindet die rothe Farbe des Letzteren erst nach einigen Minuten.

0.2156 g Sbst.: 0.1592 g AgBr.

$C_9H_{17}O_3Br$. Ber. Br 31.62. Gef. Br 31.43.

Was die Ausbeuten betrifft, so sind sie ziemlich mangelhaft; aus 14 g Cinensäure wurden durchschnittlich 6 g reine gebromte Säure erhalten, daneben aus der Mutterlauge von der Krystallisation 3 g Cinensäure zurückgewonnen. Lässt man die Einwirkung des Bromwasserstoffs länger andauern, so findet man schliesslich nur sehr wenig unveränderte Cinensäure mehr, dabei vermindert sich aber auch die Ausbeute an der festen Monobromoxysäure beträchtlich, wahrscheinlich wegen der Bildung der Dibrom-methoäthylol-hexansäure, die durch Wasser rasch zersetzt wird.

Lässt man die feste Monobromoxysäure mit Wasser in Berührung, so löst sie sich in der Kälte langsamer, beim Kochen in wenigen Minuten auf, dabei wird aber eine neue Verbindung gebildet unter Umtausch des Broms gegen Hydroxyl: die unten beschriebene Dioxysäure.

Erwärmt man jedoch mit alkoholischem Kali, so entsteht die Methoäthyl-5-hexen-2-säure-6; es wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisirt, durch Erwärmen auf dem Wasserbade der Alkohol verjagt und mit Magnesiumchlorid versetzt. Das nach 12-stündigem Stehen ausgefallene Magnesiumsalz wurde durch Salzsäure zersetzt und die Säure ausgeäthert. Da sie nicht krystallisiren wollte, wurde sie wieder in das Magnesiumsalz verwandelt, und dieses analysirt. Es wurden 6.28 und 5.80 pCt. Magnesium gefunden; die Formel $(C_9H_{15}O_3)_2Mg + 2H_2O$ verlangt 5.97 pCt. Magnesium. Die Säure,

aus diesem Salze in Freiheit gesetzt, krystallisirte nur schlecht; doch ist dies leider eine charakteristische Eigenschaft dieser Substanz.

Untersuchung der in Aether schwer löslichen Producte der Einwirkung von Wasser unter Druck auf Cineolsäure.

Die bis jetzt beschriebenen Verbindungen wurden aus der beim Erhitzen von Cineolsäure mit Wasser bei 160° erhaltenen Flüssigkeit durch Extraction mit Aether gewonnen. Dampft man nun die wässrige Lösung auf dem Wasserbade ein, so erhält man einen olivengrünen, stark sauer reagirenden Syrup; durch Erwärmen unter vermindertem Druck bei 100° vertreibt man das Wasser daraus vollständig. Der zähen Masse lässt sich jetzt mit Essigester eine neue Säure entziehen.

Hexanol-2-methoäthylol-5-säure-6 (Cinogensäure),

$$CH_3.CH.(OH).CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3.C.OH}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle \vdots}{\overset{\displaystyle \vdots}{C}}}}.COOH$$

Man kocht das oben erwähnte wässrige Extract mehrere Male mit nicht zu kleinen Mengen Essigester aus, filtrirt und destillirt aus den vereinigten Filtraten das Lösungsmittel grösstentheils ab. Aus dem Rückstande scheidet sich die Säure zunächst etwas schmierig aus; man löst sie deshalb nochmals in heissem Essigester auf, kocht mit Thierkohle und stellt die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation hin. Je nach der Concentration der Lösung erhält man dann die Säure in glitzernden, sechsseitigen Täfelchen, rautenförmigen Prismen oder auch in warzigen Gebilden.

Die durch mehrfaches Umkrystallisiren gewonnenen Proben ergaben bei der Analyse stets 1—1½ pCt. Kohlenstoff zu viel; wir vermuthen, dass, da der Essigester durch die Dioxysäure etwas verseift wird, eine gewisse Menge Acetylderivat gebildet wurde. Erst als wir im Chloroform ein vorzügliches Krystallisationsmittel fanden, welches die Verbindung beim Kochen ziemlich leicht, kalt aber nur schwer löst, bekamen wir dieselbe ganz rein. Die aus Chloroform erhaltenen Krystalle sehen übrigens genau so aus wie diejenigen aus Essigester.

0.1500 g Sbst.: 0.3103 g CO_2, 0.1293 g H_2O.

$C_9H_{18}O_4$. Ber. C 56.85, H 9.47.

Gef. » 56.77, » 9.57.

Die Titration ergab:

0.1978 g Sbst.: verbraucht 10.37 ccm $^1/_{10}$-*n*.-NaOH.

Ber. 10.41 ccm $^1/_{10}$-*n*.-NaOH.

Beim langsamen Erhitzen im Capillarröhrchen beginnt die Substanz bei 103.5° zu sintern, das eigentliche Schmelzen geschieht zwischen 104.5—105°. Die Säure ist sehr leicht löslich in kaltem

und heissem Wasser, in Alkohol und in Eisessig, ziemlich leicht in kochendem Chloroform und in Essigester, schwer löslich in Aether, Benzol, Ligroïn und kaltem Chloroform. Ein Tropfen Permanganat wird von einer Sodalösung der Säure erst nach vielen Stunden entfärbt.

Wie schon mitgetheilt, entsteht die Cinogensäure auch aus der oben beschriebenen Monobromoxysäure durch Umtausch des Broms gegen Hydroxyl.

Wir machten von diesem Verhalten der gebromten Säure Gebrauch, da wir von der Dioxysäure mittels der Essigester-Extraction nur etwa 25 g erhalten hatten.

Die Brom-2-methoäthylol-5-säure-6 wird nach dem Ausfällen durch Eiswasser sofort abgesogen, in einen Kolben mit Wasser gebracht, mit Soda neutralisirt und eine Stunde gekocht. Das Filtrat von der Bromoxysäure wird zur Entfernung der Hauptmenge der Essigsäure einige Male mit Aether extrahirt, dann ebenfalls mit Soda neutralisirt und gekocht. Die vereinigten Flüssigkeiten werden nun mit Calciumchlorid zur Entfernung der α-Cinensäure versetzt und ziemlich weit eingedampft; vom ausgeschiedenem cinensaurem Calcium wird abfiltrirt, das Filtrat angesäuert und 15—20 Mal mit Essigester extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Essigesters kocht man den Rückstand so lange mit Wasser, bis die Essigsäure (von der Verseifung des Extractionsmittels herrührend) vollständig verjagt ist, wobei man zum Schlusse etwas Thierkohle zusetzt. Die filtrirte Flüssigkeit wird eingedampft und das rückständige Oel mit einer Spur der Dioxysäure angeimpft, nach kurzem Reiben mit dem Glasstabe wird die ganze Masse fest und kann nun aus Chloroform umkrystallisirt werden.

Die meisten Salze der Cinogensäure sind in Wasser sehr leicht löslich, eine Ausnahme hiervon machen nur das Magnesium- und das Kobalt-Salz.

Magnesium-Salz. Dampft man eine mit Magnesium-Carbonat gekochte und filtrirte Lösung der Dioxysäure ein, so scheidet sich das Salz an der Oberfläche in weissen Schuppen aus. Zur Analyse wurde es aus Wasser umkrystallisirt, es enthält 2 Mol. Krystallwasser, die bei 130—140° entweichen.

0.1704 g Sbst.: 0.3108 g CO_2, 0.1314 g H_2O. — 0.1762 g Sbst.: 0.3167 g CO_2, 0.1351 g H_2O. — 0.2463 g Sbst.: 0.0229 g MgO. — 0.6015 g Sbst. verloren bei 130—140° 0.0503 g H_2O.

$C_{18}H_{34}O_8Mg + 2H_2O$.

Ber. C 49.31, H 8.76, Mg 5.47, H_2O 8.21.
Gef. » 49.71, 49.03, » 8.56, 8.52, » 5.59, » 8.83.

Kobalt-Salz. Eine mit $^1/_{10}$-*n*.-Natronlauge neutralisirte Lösung der Säure wird mit der berechneten Menge Kobaltchlorid vermischt

und etwas eingedampft. Das Salz fällt als rosarothes, atlasglänzendes Pulver aus; unter dem Mikroskop betrachtet bildet es sehr feine Nädelchen. Es enthält 2 Mol. Krystallwasser, die es bei 140° verliert.

0.2600 g Sbst.: 0.0452 g Co_3O_4. — 0.6077 g Sbst.: 0.0446 g H_2O.

$C_{18}H_{34}O_8Co + 2H_2O$. Ber. Co 12.47, H_2O 7.61.
Gef. » 12.76, » 7.81.

Das wasserfreie Salz ist lila-farbig.

0.3816 g Sbst.: 0.0716 g Co_3O_4.

$C_{18}H_{34}O_8Co$. Ber. Co 13.50. Gef. Co 13.77.

Destillation der Cinogensäure unter vermindertem Druck.

Als die Säure unter vermindertem Druck der Destillation unterworfen wurde, ging ein Mal unter 14 mm Druck bei 140—151°, ein zweites Mal unter 12 mm bei 135—138° ein dickflüssiges Oel über, das theilweise krystallisirte. Das Destillat wurde in verdünntem Ammoniak gelöst und mit Calciumchlorid versetzt, der reichlich ausfallende Niederschlag nach einigem Stehen abgesogen und mit Wasser mehrmals ausgewaschen; Filtrat und Waschwässer enthalten ein leicht lösliches Calciumsalz in geringerer Menge. Als das schwer lösliche Salz in wässriger Suspension mit verdünnter Salzsäure zersetzt wurde, fielen sogleich die weissen Nadeln der α-Cinensäure aus, Zusatz von Kochsalz vermehrte die Menge derselben noch beträchtlich, der nicht ausgeschiedene Rest wurde mit Aether extrahirt.

Die auf solche Weise dargestellte α-Cinensäure erwies sich als vollständig identisch mit der direct aus Cineolsäure erhaltenen, wie zahlreiche damit ausgeführte Versuche darlegten. Zwei Proben der Säuren verschiedenen Ursprungs schmolzen, mit einander verrieben, genau bei 83—84°; eine Titration der auf dem neuen Wege gewonnenen α-Cinensäure ergab: 0.1991 g Sbst. verbrauchten 11.57 ccm $^1/_{10}$-n-Natronlauge. Ber. 11.51 ccm

Bei einer Destillation wurden aus 11 g Dioxysäure ca. 5 g α-Cinensäure, bei einer zweiten aus 1.6 g Dioxysäure 1.2 g α-Cinensäure, bei einer dritten aus 6 g Dioxysäure 4 g reine α-Cinensäure erhalten.

Die Filtrate und Waschwässer, die das leicht lösliche Calciumsalz enthalten, wurden etwas eingedampft, angesäuert, mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Beim Destilliren unter vermindertem Druck ging bei 11 mm ein dickes, unangenehm riechendes Oel, das Permanganat in Sodalösung kräftig entfärbte, von 147 bis 155° über, ohne dass es gelang, eine einigermaassen constant siedende Fraction zu isoliren. Unsere Vermuthung, dass es sich hier um eine, der früher beschriebenen ungesättigten Oxysäure isomere, Verbindung handle (oder event. deren Lacton) konnten wir somit durch eine

Elementaranalyse nicht bestätigen; doch wurde eine Analyse des Magnesiumsalzes ausgeführt.

0.2613 g Sbst.: 0.0268 g MgO.

$(C_9H_{15}O_3)_2Mg + 2H_2O$. Ber. Mg 5.97. Gef. Mg 6.10.

Bei dem Versuche, den Gehalt an Krystallwasser zu bestimmen, zersetzte sich das Salz schon bei 121° unter Gelbfärbung.

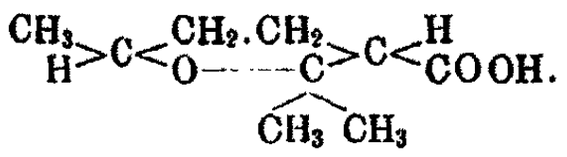
Die Menge der uns zur Verfügung stehenden ungesättigten Säure genügte nicht zu einer genaueren Untersuchung.

Erhitzen von Cinogensäure mit Wasser unter Druck.

0.8 g Dioxysäure wurden mit 10 ccm Wasser im Einschmelzrohr 3 Stunden bei 150—155° erhitzt.

Die klare Lösung wurde mit Ammoniak neutralisirt, mit Calciumchlorid vermischt und etwas eingedampft. Das Gewicht des ausgefallenen α-cinensauren Calciums betrug 0.5 g, das entspricht 0.4 g Säure, also wurden 56 pCt. der Cinogensäure in Cinensäure umgewandelt. Die aus dem Salze gewonnene Säure war sogleich rein.

β-Cinensäure (stabile Cinensäure),



Ist der zähen Masse, die man beim Eintrocknen der wässrigen, mit Aether extrahirten, von der Aufspaltung der Cineolsäure herrührenden Lösung erhielt, mit Essigester die Cinogensäure entzogen, so bleibt ein Gemenge von Aluminium- und Eisen-Salzen zurück, die ihre Entstehung der Zersetzung des Emails unseres Pfungst'schen Autoclaven verdanken. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde 150 Mal mit Aether extrahirt, der Aether über Glaubersalz getrocknet und abdestillirt. Wie schon oben mitgetheilt wurde, bestand der Rückstand anfangs ausschliesslich aus α-Cinensäure, wie eine Probe bei der Destillation unter vermindertem Druck ergab, auch krystallisirte sie zum Theil aus. Als nach etwa 8 Monaten die ganze Masse, die frei von Krystallen und von honigartiger Consistenz geworden war, der Destillation unterworfen wurde, blieb das Destillat flüssig und es konnte nur wenig α-Cinensäure erhalten werden. Unter 12 mm Druck ging zunächst eine Fraction I von 85—113° über, dann stieg das Thermometer rasch und es wurde eine zweite Fraction von 124—127° aufgefangen. Die Gesammtmenge der beiden Destillate zusammen betrug 65 g.

Fraction I bestand zum grössten Theil aus in Soda unlöslichen Substanzen, Fraction II löste sich etwa zu $^2/_3$ in Soda auf.

Fraction I wurde mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt, das darin unlösliche, leichtflüssige, stark riechende Oel von der alkalischen Flüssigkeit durch mehrmaliges Ausäthern getrennt; aus der

Letzteren fielen beim Ansäuern sofort weisse, wollig verfilzte Nadeln aus, die sich als reine α-Cinensäure erwiesen.

Etwas Anderes war in dem sauren Theile dieser Fraction nicht enthalten.

Fraction II wurde ebenfalls mit Soda behandelt und der darin unlösliche Antheil mit Aether extrahirt, die Aetherlösung wurde mit dem neutralen Theile aus Fraction I vereinigt. Die Sodalösung wurde angesäuert, mit Aether 15 Mal ausgezogen, der Aether über geglühtem Glaubersalz getrocknet, abdestillirt, der Rückstand in verdünntem Ammoniak aufgenommen und mit Chlorcalciumlösung versetzt. Das in reichlicher Menge ausgefallene Calciumsalz liess sich aus Wasser umkrystallisiren und bildete beim Eindampfen seiner Lösung schöne weisse Nädelchen; das getrennt aufbewahrte Filtrat und die Waschwässer gaben beim Einengen genau die gleichen Krystalle, und die daraus gewonnenen Säuren zeigten denselben Siedepunkt wie die Säure aus der Hauptmenge des Calciumsalzes; in dieser zweiten Fraction war also nur eine Säure vorhanden.

Die durch 10-maliges Aetherextrahiren des mit Salzsäure zersetzten Calciumsalzes erhaltene Säure (15 g) kocht unter 12 mm Druck bei 124.5—125°, unter 11 mm bei 124°, unter 10 mm bei 122—123° (F. i. D.).

Die β-Cinensäure bildet ein nicht leichtflüssiges, wasserklares Oel; sie ist, obgleich in Wasser ziemlich schwer löslich, etwas hygroskopisch und muss mit den nöthigen Vorsichtsmaassregeln zur Analyse abgewogen werden.

0.1580 g Sbst.: 0.3618 g CO_2, 0.1291 g H_2O. — 0.1456 g Sbst.: 0.3360 g CO_2, 0.1257 g H_2O.

$C_9H_{16}O_3$. Ber. C 62.79, H 9.30 [1]).
Gef. » 62.45, 62.93, » 9.08, 9.59.

Eine Titration ergab: 0.2683 g Sbst. verbrauchten 15.48 ccm $^1/_{10}$-*n*.-Natronlauge. Ber. 15.58 ccm.

Hr. Dr. H. Labhardt (Chemie-Schule Mülhausen i. Els.) hatte die Freundlichkeit, die Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit der β-Cinensäure auszuführen.

	c	$^1/_{32}$	$^1/_{64}$	$^1/_{128}$	$^1/_{256}$	$^1/_{512}$	$^1/_{1024}$
λ bei 20°		62.08	64.64	66.56	68.09	70.65	73.52.

$\lambda\ 1024 - \lambda\ 32 = 11.44.$

[1]) In der ersten Abhandlung steht hier unrichtig, S. 1134, 9.10.

Die Bestimmung der molekularen Refraction ergab:

$n_D = 1.4486$ [1])

d^{20} : 1.0438, Mol.-Refr. : 44.16 [2]).

Calcium-Salz. Versetzt man eine mit $^1/_{10}$ *n*-Natronlauge neutralisirte Lösung der *β*-Cinensäure mit Calciumchlorid, so fällt das Calciumsalz amorph aus; löst man es jedoch in kochendem Wasser und dampft ein, so scheidet es sich in Form feiner, weisser, büschelförmig vereinigter Nädelchen ab, welche die Oberfläche der Flüssigkeit bald wie ein Gewebe von Schimmelpilz-Mycel bedecken, zuweilen erhält man auch schön ausgebildete Sterne. Kocht man die Säure mit viel Wasser und mit Calciumcarbonat, so entstehen beim Einengen des Filtrates die gleichen Krystalle.

Das Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser; eine directe Bestimmung desselben gelang indessen nicht, da es sich nicht ohne stärkere Zersetzung (Gelbfärbung) austreiben lässt.

0.2560 g Sbst.: 0.0352 g CaO. — 0.2520 g Sbst.: 0.0340 g CaO.

$(C_9H_{15}O_3)_2Ca + 2H_2O$. Ber. Ca 9.57. Gef. Ca 9.82, 9.64.

Vermittelst dieses sehr charakteristischen Salzes lassen sich die kleinsten Mengen *β*-Cinensäure stets mit Sicherheit nachweisen; vor Allem kann es zur Trennung und Unterscheidung von der labilen, *α*-Cinensäure dienen, deren Calciumsalz viel schwerer in Wasser löslich ist und nicht krystallisirt. Eine Löslichkeitsbestimmung der beiden Salze ergab:

1 Thl. Ca-Salz der labilen *α*-Cinensäure löst sich in 460 Thln. H_2O	}	bei
1 Thl. Ca- » » stabilen *β*- » » » » 74.4 » H_2O	}	17°

Kupfer-Salz. Aus einer Lösung des neutralen Natrium-Salzes fällt Kupfersulfat ein hell türkisfarbiges (nach dem Trocknen bei 100°) amorphes Salz.

0.2704 g Sbst.: 0.0522 g CuO.

$(C_9H_{15}O_3)_2Cu$. Ber Cu 15.69. Gef. Cu 15.43.

---

[1]) Wir verdanken die Ausführung derselben Hrn. Richard Zschoche in der Chemie-Schule Mülhausen i. Els.

[2]) Berechnet man die molekulare Refraction der *β*-Cinensäure nach den Zahlen von Conrady und führt für das Brücken-Sauerstoffatom das Increment für Aethersauerstoff ein, so kommt man zur Zahl M.-R. = 43.79. Aus den experimentell gefundenen Werthen würde sich das Brechungsincrement für Aethylenoxyd-Sauerstoff (in Sechsringen) zu 2.05 berechnen, unter Zugrundlegung der von Gladstone (Journ. Chem. Soc. 45, 241 [1884] für das Cineol gefundenen Molekularrefraction gelangt man zur Zahl 1.64. Wallach und Pulfrich (Ann. d. Chem. 245, 195 [1888]) fanden für Cineol n_C : 1.4559, das giebt für das O-Atom die Zahl 1.65, d. h. dieselbe, wie für Aethersauerstoff.

Darstellung der flüssigen β-Cinensäure aus Cineolsäure mit verdünnter Schwefelsäure.

40 g Cineolsäure wurden zu je 5 g mit 50 ccm Schwefelsäure von 10 pCt. 3—4 Stdn. im Rohr auf 160—165° erhitzt. In den Röhren, die sich unter starkem Druck öffnen, schwimmt ein gelbes, angenehm riechendes Oel auf der wässrigen Säure; es wurde mit Aether unter Zusatz von Ammoniumsulfat extrahirt.

Das Rohproduct wurde mehrfach unter vermindertem Druck fractionirt; neben einer, ca. 4—5 g betragenden, hochsiedenden (bei 14 mm von 143—165°) Fraction wurde ein Hauptdestillat erhalten, das unter 10.5—11 mm bei 122.5—123.5° (F. i. D.) kochte, die Menge desselben betrug 10.2 g. Diese Säure ist vollkommen identisch mit der β-Cinensäure, giebt das charakteristische Calciumsalz u. s. w.

Titration: 0.2506 g Sbst.: 14.42 ccm $^1/_{10}$-*n*.-NaOH.

$C_9H_{16}O_3$. Ber. 14.56.

Wie die oben beschriebene β-Cinensäure entfärbt eine Probe dieser Säure in Sodalösung einen Tropfen Permanganat nach etwa 1¼ Std., also rascher wie α-Cinensäure.

Umwandlung der festen α-Cinensäure in die flüssige β-Cinensäure.

α-Cinensäure wurde mit dem zehnfachen Gewichte 10-procentiger Schwefelsäure im Rohr 3 Stdn. bei 150—155° erhitzt. In den Röhren ist kein Druck vorhanden, die Flüssigkeit ist mit dicken gelben Oeltropfen durchsetzt. Es wurde ausgeäthert, der Aetherabdampf in verdünntem Ammoniak aufgenommen mit Calciumchlorid versetzt und etwas eingedampft. Das Calciumsalz wurde mit Wasser, worin es sich grösstentheils löste, ausgekocht; aus dem Filtrat schieden sich beim Einengen die Nadeln des β-cinensauren Calciums aus. Einmal wurden aus 2 g α-Cinensäure 1.5 g, ein anderes Mal aus 2.5 g 2.3 g Calcium-Salz der β-Säure gewonnen; die aus diesen Salzen dargestellte flüssige Säure zeigte den richtigen Siedepunkt und alle Eigenschaften der reinen β-Säure.

Uebergang von der β-Cinensäure zur Hexanol-2-metho-äthylol-5-säure-6 (Cinogensäure).

Bromwasserstoff (in Eisessig) wirkt auf β-Cinensäure anscheinend langsamer ein, als auf die feste α-Säure; man thut gut, 48 Stdn. damit stehen zu lassen. Auf Eis gegossen scheidet sich die gebromte Säure als schweres Oel ab und krystallisirt, vermuthlich wegen der gleichzeitig vorhandenen, unveränderten, flüssigen Säure, nicht. Die Letztere wird, zusammen mit viel Essigsäure, durch 3—4-maliges Extrahiren mit Aether entfernt, nachdem man vorher die Bromoxysäure durch längeres Schütteln oder Rühren, unter reichlichem

Wasserzusatz, ganz in Lösung gebracht, das heisst in Dioxysäure umgewandelt hat. Aus dem Aetherextracte gewinnt man durch das Calciumsalz die nicht angegriffene β-Cinensäure zurück, von 4 g angewandter Säure konnten einmal 2 g reine destillirte Substanz wieder erhalten werden.

Der wässrigen, mit Aether erschöpften Lösung entzieht man durch 15 — 20-maliges Ausschütteln mit Essigester die Dioxysäure; ihre Reindarstellung erfolgt wie schon beschrieben. Die auf solche Weise erhaltene Cinogensäure ist vollkommen identisch mit der aus der α-Cinensäure oder der direct aus Cineolsäure gewonnenen; der Schmelzpunkt des Gemisches weicht von demjenigen der einzelnen Säuren nicht ab.

α-Cinensäure-Aethylester, $C_9H_{15}O_2OC_2H_5$.

Das in Soda unlösliche Oel, welches als Nebenproduct bei der Destillation der Säuren aus den Thonerde- und Eisen-Salzen erhalten worden war, wurde in Aether aufgenommen, mit Glaubersalz getrocknet und nach dem Verjagen des Lösungsmittels unter vermindertem Drucke destillirt. Zunächst wurden 3 Fractionen abgesondert unter 11 mm Druck: I. von 90—93° = 15.8 g, II. 93—99° = 7.6 g, III. 106—109° = 2.5 g (F. i. D).

Fraction I wurde nochmals für sich unter 10 mm Quecksilber destillirt und daraus eine von 89 — 90° (F. i. D) siedende Substanz gewonnen, welche ein leichtbewegliches, wasserklares Oel bildet von äusserst angenehmem, an Orangenblüthen und das Oel von Mentha aquatica erinnerndem Geruche. Da diese Verbindung beim Verseifen mit verdünnter Natronlauge reine krystallisirende α-Cinensäure in theoretischer Ausbeute liefert, so muss sie ein Cinensäureester sein. Die Analyse gab Zahlen, die auf Cinensäure-Aethylester stimmten.

0.1280 g Sbst.: 0.3083 g CO_2, 0.1149 g H_2O. — 0.1534 g Sbst.: 0.3712 g CO_2, 0.1374 g H_2O. — 0.1545 g Sbst.: 0.3758 g CO_2, 0.1352 g H_2O.

$C_{11}H_{20}O_3$. Ber. C 66.00, H 10.00.
Gef. » 65.69, 65.99, 66.33, » 9.97, 9.95, 9.72.

Der aus dem Silbersalz der α-Cinensäure mit Aethyljodid dargestellte Ester besitzt die gleichen Eigenschaften, mit Ausnahme des feinen Geruches; er riecht weniger stark und angenehm. Es scheint demnach, dass der starke Geruch von einer geringen Menge einer anderen Verbindung herrührt, die dem Ester durch Destillation nicht entzogen werden kann.

Die höher siedenden Theile — Fraction II und III — lieferten beim Verseifen mit verdünnter Natronlauge sämmtlich merkwürdigerweise α-Cinensäure.

Neben den bisher beschriebenen Säuren wurden aus den in Aether leicht löslichen Verbindungen der Cineolsäure-Aufspaltung, wie

sie in der ersten Abhandlung beschrieben wurden, nach Entfernung der α-Cinensäure und der Methoäthylol-5-hexen-2-säure-6, eine geringe Menge hochsiedender — von 155—170° unter ca. 14 mm Druck — Oele erhalten. Behufs Prüfung, ob vielleicht eines der schon bekannten Cineolsäure-Spaltungsproducte darin enthalten sei, wurden die Oele in verdünntem Ammoniak aufgenommen, durch Ausschütteln mit Aether von nichtsauren Verbindungen getrennt und mit Magnesiumchlorid versetzt. Nach längerem Stehen wurde das gebildete Magnesiumsalz abgesogen, die daraus, wie gewöhnlich, gewonnene Säure war die Cinogensäure, und zwar wurden hier noch 3.5 g derselben erhalten. Ein Theil dieser Säure hatte sich demnach in Aether, trotz ihrer Schwerlöslichkeit darin, gelöst, und beim Destilliren war eine kleine Menge der Umwandlung zu Cinensäure entgangen.

Aus dem syrupösen Rückstande, wie er durch Eindampfen der (von den in Aether leicht löslichen Substanzen befreiten) wässrigen Flüssigkeit (von der Zersetzung der Cineolsäure herrührend) übrig blieb, hatte sich nach monatelangem Stehen ein feiner, weisser Schlamm abgesetzt. Er bestand hauptsächlich aus dem Aluminiumsalz der Cinogensäure (ergab 3.1 g reine Säure) neben wenig α-cinensaurem Aluminium[1]).

---

339. O. Emmerling: Synthetische Wirkung der Hefenmaltase.

[Entgegnung an Hrn. Croft Hill.]

(Eingegangen am 8. Juli 1901.)

Vor einiger Zeit hatte ich über die synthetische Wirkung der Hefenmaltase berichtet und gezeigt, dass durch dieses Enzym, wie bereits Croft Hill gefunden, aus Glucose ein Disaccharid gebildet wird, dass dieses aber nicht, wie jener angegeben, Maltose, sondern Isomaltose ist.

In Heft 8 dieser Berichte (S. 1380) hat nun Hr. Croft Hill den Vorwurf gegen mich erhoben, dass ich die Nichtbildung von Maltose bei genanntem Process nicht genügend bewiesen habe, da ich das

---

[1]) Auch durch Alkohol wird Cineolsäure aufgespalten. Erhitzt man die Säure mit Alkohol 3 Stunden lang auf 210—220°, so öffnen sich die Röhren unter starkem Kohlensäure-Druck; man erhält den Ester einer ungesättigten Säure (neben einer kleinen Menge der freien Säure), welche unter 14 mm Druck von 145—150° siedet. Diese Verbindung wird jetzt untersucht.

Disaccharid lediglich als Osazon identificirt hätte, was allein nicht genüge.

Ohne Zweifel ist unter Umständen die Osazonprobe allein kein absolut sicheres Mittel, einen Zucker zu bestimmen, aber der Vorwurf, andere Proben unterlassen zu haben, trifft gerade Hrn. Croft Hill selbst. Er hat lediglich aus der Analyse und den Eigenschaften des von ihm gewonnenen Osazons auf die Gegenwart von Maltose geschlossen, obschon es nicht den richtigen Schmelzpunkt zeigte, während ich durch die Nichtvergährbarkeit des von mir gewonnenen Disaccharids noch beweisen konnte, dass Maltose nicht vorlag.

Hr. Croft Hill beanstandet ferner den von mir gebrauchten Ausdruck »dextrinartige Substanzen«. Dieser Ausdruck stammt nicht von mir, sondern ist allgemein gebräuchlich für die Körper, welche, wie Musculus, E. Fischer, Wohl u. A. gezeigt haben, bei der Einwirkung von Säuren auf Glucose entstehen, rechts drehen, durch Alkohol gefällt werden und Fehling'sche Lösung nicht oder sehr schwach reduciren. Man bezeichnet sie auch als Reversionsdextrine.

Die von mir benutzte, Maltose nicht vergährende Hefe führt keinen besonderen Namen, ich erhielt sie aus der hiesigen Versuchs- und Lehrbrauerei, wo sie unter der Nummer 538 conservirt wird. P. Lindner[1]) hat ihr negatives Verhalten gegen Maltose constatirt; ich selbst habe wiederholt und unter verschiedenen Bedingungen dasselbe gefunden, während Glucose glatt vergohren wird. Maltose dagegen wird, selbst wenn sie mit viel Glucose gemengt ist, nicht angegriffen.

Wenn endlich Hr. Croft Hill hervorhebt, ich hätte nicht unter denselben Bedingungen gearbeitet wie er, indem ich mit einer 32-procentigen Glucoselösung operirt, während er eine 40-procentige verwendet habe, so trifft das nicht in allen Fällen genau zu; auch giebt Croft Hill an, dass eine Reversion bereits in einer 20-procentigen Lösung stattfinde.

Die Bildung von Maltose ist durch die Croft-Hill'schen Versuche nicht erwiesen worden, und er wird stärkere Beweise für die Entstehung dieses Disaccharids nach seiner Methode erbringen müssen.

---

[1]) Wochenschr. f. Brauerei **1900**, No. 49—51.

340. F. Mylius: Tellursäure und Alloiellursäure. Studien über die Löslichkeit der Salze. VII.

[Mittheilung aus der Physik.-Techn. Reichsanstalt.]

(Eingeg. am 26. Juni 1901; vorgetr. i. d. Sitz. am 10. Juni von Hrn. F. Mylius.)

R. Funk hat kürzlich eine vergleichende Untersuchung über die normalen Natriumsalze der Schwefelsäuregruppe ausgeführt, durch welche die Löslichkeit der verschiedenen Modificationen von Natriumselenat, -Chromat, -Molybdat, -Wolframat bestimmt und derjenigen des Natriumsulfates an die Seite gestellt wurde.

Diese Salze liefern sämmtlich Hydrate mit 10 Molekülen Wasser. Bei dem Chromat kennt man ferner ein Tetrahydrat, bei dem Molybdat und Wolframat Dihydrate; ausserdem kommt der wasserfreie Zustand der Salze in Frage.

Hinsichtlich der Löslichkeit ergaben die Salze analogen Wassergehaltes nahezu parallele Curven, welche bei den Dekahydraten sehr steil, bei den Dihydraten weniger steil, bei den Anhydriden meist nach abwärts verlaufen.

Wenn sonach die Löslichkeit selbst bei den analogen Formen der Salze auch wesentlich verschieden ist, so wird sie doch von der Temperatur in sehr ähnlicher Weise beeinflusst.

Die Arbeit soll vervollständigt werden durch Versuche mit dem normalen Natriumsalz der Tellursäure, welche der Schwefelsäurefamilie ebenfalls angehört; über ihre unbedingte Zugehörigkeit sind in neuerer Zeit allerdings mehrfach Zweifel entstanden[2]).

Das Natriumtellurat besitzt nach Berzelius die Zusammensetzung $Na_2TeO_4 + 2H_2O$; es ist hiernach den Dihydraten von Natrium-Molybdat und -Wolframat analog, von welchen es sich aber durch seine Schwerlöslichkeit unterscheidet. Nach meinen Beobachtungen bildet das Salz in dieser Form doppelbrechende sechsseitige Tafeln und ist bei 18° in ca. 130, bei 100° in ca. 50 Theilen Wasser löslich; es zeigt alkalische Reaction und wird durch Kohlensäure zersetzt. Man sollte hiernach erwarten, dass Tellursäurelösung von mässiger Concentration durch Natronlauge direct fällbar sei; dies ist jedoch nicht der Fall. Der Mangel einer Abscheidung bedeutet die Entstehung einer »übersättigten Lösung«, welche erkennbare Ursachen haben muss. Die Existenz von unbekannten Hydraten mit höherer Löslichkeit könnte hier in Frage kommen.

Verwendet man zu der Sättigung mit Natron Tellursäurelösungen von ca. 30 pCt., so erhält man thatsächlich ein leichter lösliches, pris-

---

[1]) R. Funk, diese Berichte 33, 3686 [1900].

[2]) Brauner, Retgers.

matisches Salz von der Zusammensetzung $Na_2TeO_4 + 4H_2O$, welches man dem Tetrahydrat des Natriumchromates an die Seite stellen kann.

In dieser Form gebraucht das Salz bei 18° kaum 70, bei 50° gegen 40 Theile Wasser zur Lösung; es entspricht dem »metastabilen« Zustande und geht in Berührung mit Wasser bei Zimmertemperatur im Laufe mehrerer Wochen, bei 60° nach wenigen Stunden in das Dihydrat über.

Vermuthlich giebt es noch leichter lösliche Hydrate mit höherem Wassergehalt. Ob ein dem Glaubersalz entsprechendes Dekahydrat isolirbar ist, bleibt zweifelhaft.

An das Chromat erinnert das Tellurat noch in anderer Beziehung. Wie jenes kann es sich mit freiem Natron zu einer Salzart vereinigen, in welcher das Säureradical nicht mehr zweibasisch, sondern vierbasisch erscheint.

Wie ich gefunden habe, erhält man die Verbindung $Na_4TeO_5 + 8H_2O$ in haarfeinen verfilzten Nadeln bei dem Uebersättigen starker Tellursäurelösungen mit concentrirter Natronlauge. Das Salz kann isolirt und mit Alkohol gewaschen werden. In Wasser ist es sehr leicht löslich, die Hydrolyse führt aber bald zur Abscheidung des normalen Salzes $Na_2TeO_4 + 2H_2O$, während freies Natron in der Lösung bleibt.

Ein vierbasisches Kaliumsalz ist nicht isolirbar, dagegen gelingt es leicht mit Lithiumhydrat das vierbasische Lithiumsalz $Li_4TeO_5 + aq.$ herzustellen, welches schwer löslich und mit Wasser bis zu einem Gleichgewicht hydrolysirbar ist, ohne dass eine andere Krystallgattung auftritt.

Eine von Berzelius beschriebene Silberverbindung der Tellursäure, Ag_6TeO_6, enthält 6 Atome Silber, dennoch wagt man von einer sechsbasischen Tellursäure kaum zu sprechen.

Die Thatsache aber, dass die Tellursäure mehr als 2 Wasserstoffatome gegen Metalle auszutauschen vermag, wird durch die beschriebenen Beobachtungen aufs Neue festgestellt; zugleich muss freilich bemerkt werden, dass es nicht gelang, mit Alkalien ein der Silberverbindung analoges sechsatomiges Salz zu isoliren.

Die Sättigungsstufen, welche die Tellursäure bei der Vereinigung mit dem Natron bildet, sind ebenso mannigfaltig wie diejenigen der Chromsäure, denn es giebt auch hier ausser dem sauren Tellurat noch übersaure Salze, bei welchen auf 1 Mol. Natron (Na_2O) mindestens 4 Mol. Tellursäure kommen.

Das normale Kaliumtellurat kennt man nur im hydratischen Zustande mit 4 oder 2 Mol. Krystallwasser, und man hat darin einen

Gegensatz zu den anhydrischen Kaliumsalzen der Schwefelsäuregruppe gefunden. Die Natriumsalze scheinen zu einem Vergleiche geeigneter zu sein. Zu diesem Zweck bedürfen die Natriumtellurate aber noch einer eingehenden Bearbeitung. Die Erscheinungen, welche man insbesondere bei den sauren Salzen beobachtet, sind häufig so fremdartig, dass dem Verständniss derselben wohl ein genaueres Studium der freien Tellursäure vorangehen muss.

Die Tellursäure.

Die Sättigungsstufen der Tellursäure sind soeben den Chromaten an die Seite gestellt worden. Der Vergleich kann nicht auf die krystallisirten Säuren ausgedehnt werden, denn die Chromsäure kennt man nur als leicht lösliches Anhydrid, dessen Analogon bei der Tellursäure unlöslich ist, während diese in der löslichen Form ein wohl definirtes Hydrat von der Zusammensetzung $H_6TeO_6 = H_2TeO_4 + 2H_2O$ darstellt, welches mit der Temperaturerhöhung mehr und mehr Wasser verliert und zuletzt in das gelbe Anhydrid TeO_3 übergeht. Im Gegensatz zu den Chromaten ist man also berechtigt, die Derivate mit 6—4 und 2 Metallatomen zurückzuführen auf die feste Form der Tellursäure selbst.

Das basische Silbersalz erscheint in diesem Sinne als ein gesättigtes, das basische und normale Natriumsalz als unvollständig gesättigte Salze der sechsbasischen Orthotellursäure.

$$H_6TeO_6 \quad H_4Na_2TeO_6 \quad H_2Na_4TeO_6 \quad Ag_6TeO_6.$$

Das Krystallwasser erscheint hier überall als Constitutionswasser.

Das Dihydrat der Tellursäure ist nach früheren Untersuchungen von Muthmann und von Staudenmayer dimorph; neben der monoklinen oder trigonalen existirt noch eine reguläre Form, welche jedoch labiler Natur ist.

Staudenmayer[1]) hat gefunden, dass bei niedriger Temperatur noch ein wasserreicheres Hydrat, $H_2TeO_4 + 6H_2O$ existirt.

Die Löslichkeit der beiden wohlcharacterisirten Hauptformen der Tellursäure ist von mir bestimmt und in der folgenden Zeichnung dargestellt worden; die reguläre Form des Dihydrats, welche schwer isolirbar ist, wurde nicht näher untersucht.

Früheren Zweifeln von Brauner gegenüber muss betont werden, dass das Material stets einheitlich erschien und auch niemals einen Zweifel in die Einheitlichkeit des elementaren Tellurs aufkommen liess.

---

[1]) Staudenmayer, Z. f. anorg. Chem. 10, 189 [1895].

Die gesättigten Lösungen ergaben folgende Zusammensetzung:

Form der Tellursäure	A	Procente an H_2TeO_4	Mol. Wasser auf 1 Mol. H_2TeO_4	Mol. H_2TeO_4 auf 100 Mol. Wasser
$H_2TeO_4 + 6H_2O$	0°	13.92	66.2	1.51
»	5°	17.84	49.2	2.03
»	10°	26.21	30.2	3.31
»	15°	32.79	21.9	4.55
$H_2TeO_4 + 2H_2O$	10°	25.29	31.7	3.15
»	18°	28.90	26.2	3.82
»	30°	33.36	21.4	4.67
»	40°	36.38	18.8	5.33
»	60°	43.67	14.2	7.04
»	80°	51.55	10.07	9.93
»	100°	60.84	6.89	14.52
»	110°	c. 67	c. 5.3	c. 19

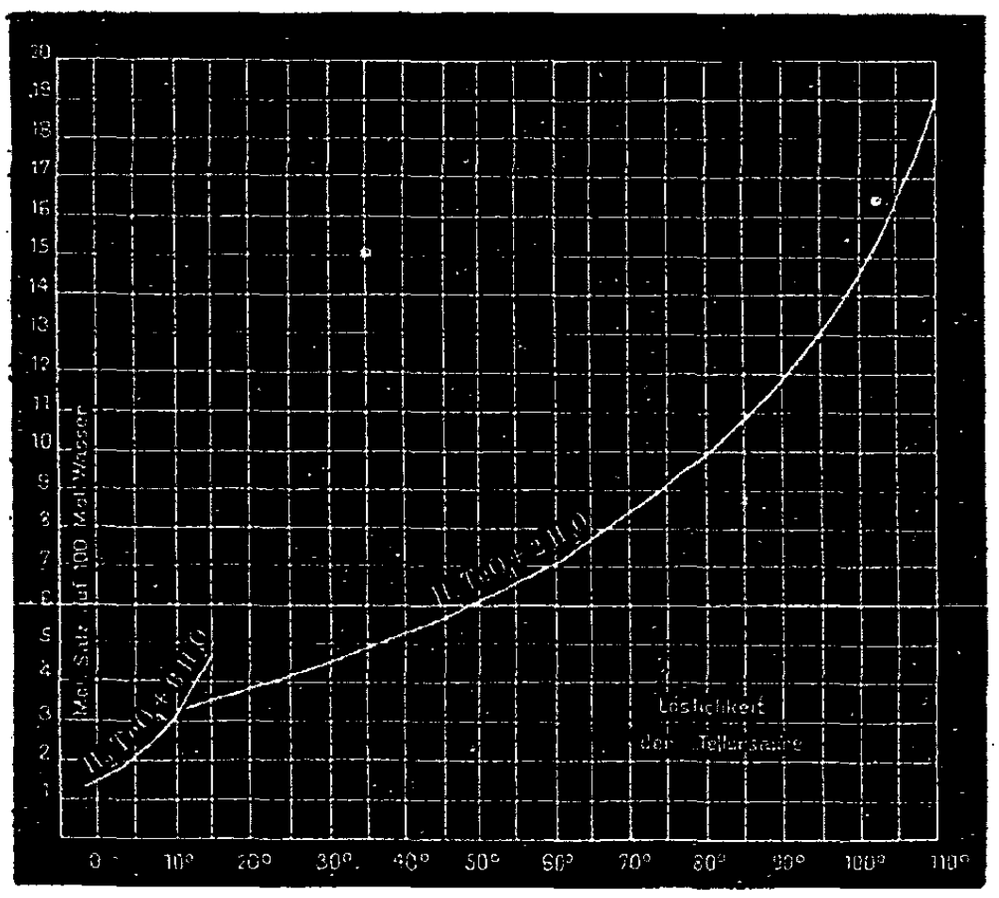


Fig. 1.

Aus dieser Uebersicht ist zu ersehen, dass sich die Löslichkeitscurven der beiden fraglichen Modificationen gegen + 10° schneiden, und dass das Dihydrat bis zu hohen Temperaturen beständig ist.

Man vermag die bei 0° gesättigte Lösung des Hexahydrates bis auf — 8° zu unterkühlen, obwohl der kryohydratische Punkt bei — 1.5° liegt. Gewöhnlich scheidet sich bei dem Abkühlen zunächst Eis ab. Die Erhöhung der Concentration erzeugt eine übersättigte Lösung, in welcher allmählich die weissen Conglomerate eines Kryohydrates sichtbar werden. Es ist nun bemerkenswerth, dass dabei

der Gehalt der Lösung an Tellursäure der Fortsetzung der Dihydrat-Curve entspricht. Die gegen — 7° abgeschiedenen Krystallaggregate enthalten vermuthlich das labile Dihydrat.

Die Verwitterung der Krystalle des Dihydrates an der Luft beginnt erst jenseits 120°, ohne dass zuvor ein Schmelzen erfolgt.

Wie Berzelius festgestellt hat, kann das Krystallwasser zwischen 140—160° entfernt werden, und die Verbindung H_2TeO_4 hinterbleibt als ein weisses Pulver, welches anscheinend in Wasser unlöslich ist, in Wahrheit aber sehr langer Zeit zu seiner Auflösung bedarf. Jenseits 160° bilden sich schlecht definirte anhydrische Zwischenstufen, und gegen 360° das gelbe Anhydrid TeO_3, welches in Wasser völlig unlöslich ist; es theilt diese Eigenschaft mit den gelben anhydrischen Modificationen der sauren Salze.

Berzelius nahm zweierlei Tellursäuren an: Die lösliche Form, welche den löslichen, weissen Salzen — und die unlösliche Form, welche den gelben, unlöslichen Salzen zu Grunde liegt. Unter der letzteren Form stellte er sich das gelbe Anhydrid vor.

Vor 6 Jahren gab Brauner[1]) beiläufig an, eine neue Form der Tellursäure aufgefunden zu haben. Er sagt ausdrücklich, dass dieselbe den gelben (unlöslichen) Salzen entspreche, und bezieht sich dabei auf Berzelius, welcher die Existenz einer solchen Säure vorausgesagt habe. Man darf aus diesen Andeutungen wohl den Schluss ziehen, dass Brauners neue Tellursäure selbst gelb und wohl in Wasser unlöslich sei.

Näher bekannt ist die Tellursäure sonach in folgenden Modificationen:

1. $H_2TeO_4 + 6H_2O$, weiss, schnell löslich
2. $H_2TeO_4 + 2H_2O$ » » »
2. H_2TeO_4 » langsam löslich.

Diesen weissen Formen schliessen sich die anhydrischen an, welche zum gelben Anhydrid führen.

Langsam lösliche Zwischenstufen.

Um zu erfahren, ob nicht vielleicht ein definirbares Monohydrat existirt, habe ich concentrirte Schwefelsäure auf das Dihydrat einwirken lassen.

Die wasserentziehende Wirkung ist unverkennbar; die Krystalle erfahren nach wenigen Minuten eine deutliche Trübung, welche die Umbildung der Krystallmasse anzeigt.

Werden concentrirte Lösungen der Tellursäure unter Kühlung allmählich mit Schwefelsäure versetzt, so scheiden sich Krystalle von

---

[1]) Brauner, Journ. Chem. Soc. 1895, 550.

Dihydrat ab. Erwärmt man die klare Mischung, bevor die Krystalle sich abscheiden, auf 60—80°, so beginnt im Laufe einer Stunde eine milchige Trübung, welche immer mehr zunimmt. Die Mischung lässt unter dem Mikroskope sehr feine tropfenförmige Ausscheidungen erkennen, und es kann nicht zweifelhaft sein, dass man es mit der Abscheidung einer amorphen Phase zu thun hat. Bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure nimmt der Niederschlag eine flockige Beschaffenheit an und senkt sich zu Boden. Mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, stellt er ein weisses Pulver dar, welches kaum in Wasser löslich scheint, thatsächlich aber, je nach der Einwirkung der Schwefelsäure mehr oder weniger langsam, in Lösung geht. Bei kaltem Wasser gehört dazu eine wochenlange, bei warmem Wasser eine minuten- oder stundenlange Berührung.

Derartige Producte ergaben lufttrocken eine Zusammensetzung, welche zwischen den Werthen H_6FeO_6 und H_2TeO_4 schwankte. Beispielsweise entsprach der Wassergehalt einmal annähernd der Formel $H_2TeO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, ein anderes Mal näherte er sich dem eines Monohydrates; häufig war er geringer.

In keinem Falle aber zeigte der Niederschlag sichere Merkmale einer einheitlichen Verbindung, und es liess sich schwer entscheiden, ob er amorph oder krystallinisch war.

Immer nahm der Wassergehalt bei 100° noch ab, und man gelangte zu einem Gleichgewicht, bei welchem die Zusammensetzung H_2TeO_4 noch nicht ganz erreicht wurde. Dies geschah aber durch Erhöhung der Temperatur auf 160°.

Es ist hierdurch festgestellt, dass es weisse (wasserhaltige) Modificationen der Tellursäure giebt, welche auffallend langsam in die wässrige Lösung übergehen; sie theilen diese Eigenschaft mit dem weissen Präparat H_2TeO_4, welches seit Berzelius als wasserfreie Tellursäure betrachtet wird.

Dem gegenüber sind die Krystallgattungen der wasserhaltigen Tellursäure sehr schnell löslich, denn die Herstellung ihrer gesättigten Lösung erfordert nur wenige Minuten.

Auffallend ist es nun, dass es auch wasserarme (oder wasserfreie) nicht krystallisirte Modificationen giebt, welche schnell und leicht löslich sind, unähnlich den erwähnten wasserfreien Präparaten.

Berzelius giebt schon an, dass die Lösung der Tellursäure zwar bei langsamem Verdunsten leicht die Krystalle des Dihydrates entstehen lässt, dass sie aber, auf dem Wasserbade schnell abgedampft, einen Syrup hinterlässt, der zu einem Firniss eintrocknet.

Bei 100° beträgt der Verlust an Wasser in einigen Stunden so viel, dass das zurückbleibende spröde Glas etwa der Zusammensetzung $H_2TeO_4 + \frac{1}{2} H_2O$ entspricht.

Dieser Rückstand löst sich bei Zimmertemperatur in Wasser leicht auf, anfänglich unter Zurücklassung einiger amorpher Flocken, aber schon nach 5 Minuten ist Alles in Lösung gegangen.

Eine nach dem Schwefelsäureverfahren hergestellte Substanz gleicher Zusammensetzung würde viele Tage zu ihrer Auflösung bedurft haben.

Die Modificationen der Tellursäure sind also sehr mannichfaltig; sie sind theils krystallisirt, theils amorph, theils wasserreich, theils wasserarm oder wasserfrei, theils schnell, theils langsam in Wasser löslich, und man ist von ihrer endgiltigen Identificirung noch weit entfernt.

Während man bei den krystallisirten Gebilden von einem bestimmten Gehalt an Krystallwasser sprechen darf, ist der Wassergehalt der amorphen Modificationen von der Dampfspannung der Umgebung abhängig und kann in weiten Grenzen schwanken.

Bemerkenswerth ist, dass die Verbindung H_2TeO_4, wie die amorphen wasserhaltigen Modificationen trotz ihrer Schwerlöslichkeit stark hygroskopisch ist; sie erinnert in dieser Eigenschaft, freilich nur qualitativ, an die concentrirte Schwefelsäure. Lässt man das weisse Pulver auf einem Uhrglase mehrere Wochen an der Luft liegen, so nimmt es an Gewicht zu und wird knetbar, ohne dass es zu einem Zerfliessen kommt; dieser amorphe Zustand ist aber vorübergehend, da endlich eine Umwandlung in das krystallisirte Dihydrat erfolgt.

Da die Aufnahme von Wasser offenbar eine Volumvermehrung bewirkt, so sind die amorphen Modificationen der Tellursäure mit einem, auch schon von Berzelius wahrgenommenen, Quellungsvermögen ausgestattet.

Durch diese Eigenschaft, welche sich auch bei ihren sauren Alkalisalzen sehr auffallend zeigt, schliesst sich die Tellursäure an andere nicht flüchtige Säuren wie Phosphorsäure oder Borsäure an, deren wasserärmere amorphe Modificationen ebenfalls wechselnde Mengen von Wasser aufzunehmen im Stande sind.

Allotellursäure.

Es ist bereits angedeutet worden, dass stark übersättigte Tellursäurelösungen in der Wärme nicht die Fähigkeit haben, Krystalle abzuscheiden. Auch nach dem Abkühlen ist diese Fähigkeit be-

schränkt; in Bezug auf das Dihydrat H_6TeO_6 bleiben die Lösungen also in hohem Grade und auffallend lange übersättigt. Die Ursache davon ist darin zu suchen, dass in solchen Lösungen die in der Wärme entstandene modificirte Tellursäure erhalten bleibt. Mit anderen Worten:

In der Lösung befindet sich eine Substanz, welche sich zu der bekannten Tellursäure verhält wie die Methaphosphorsäure zur Phosphorsäure.

Zur Bezeichnung dieser Modification habe ich den Ausdruck Allotellursäure gewählt[1]) weil sie in ihren chemischen Reactionen von der gewöhnlichen Tellursäure wesentlich verschieden ist.

Zu der Allotellursäure gelangt man am leichtesten, indem man das krystallisirte Dihydrat dem Schmelzprozess unterwirft. Bei dem Erhitzen in offenen Gefässen giebt diese Substanz ihr Wasser ab, ohne zu schmelzen; in geschlossenen Gefässen erwärmt, schmilzt die Tellursäure »im Krystallwasser« bei ca. 136°.

Die Operation wird zweckmässig in starkwandigen zugeschmolzenen Reagirröhren vorgenommen, welche, in einem Oelbade untergetaucht, auf 140° erwärmt werden.

Die geschmolzene Masse hat in der Wärme die Consistenz eines dünnen Syrups; bei Zimmertemperatur stellt sie eine nicht mehr fliessende, jedoch klebrige farblose Masse dar, welche in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar ist.

Im Verlauf eines Tages sind die Anfänge körniger Ausscheidungen wahrnehmbar, welche sich langsam vermehren; es dauert aber mehrere Monate, bis das Material völlig in das krystallisirte Dihydrat zurückverwandelt ist.

In der beschriebenen Form wird die Allotellursäure sogleich in einer hochconcentrirten Lösung (84.3 pCt. H_2TeO_4) gewonnen, welche verhältnissmässig lange haltbar ist.

Auch bei der Einwirkung von Wasser auf die oben besprochenen schwer und langsam löslichen wasserärmeren (wasserfreien) Modificationen entsteht zunächst Allotellursäure; bei der grossen Verdünnung tritt sie aber nur vorübergehend auf; diese Substanzen stehen der Allotellursäure so nahe, dass der Ausdruck auch auf das feste Material Anwendung finden kann mit der Einschränkung, dass mehrere Formen der Allotellursäure unterschieden werden.

[1]) »Meta- oder Pyrotellursäure« könnte zu Missdeutungen Veranlassung geben.

Reactionen.

10-procentige Lösungen von Tellursäure und Allotellursäure zeigen chemischen Reagentien gegenüber folgende Unterschiede:

Reagens	Tellursäure	Allotellursäure
Geschmack	süsslich metallisch!	sauer
Alkohol	weisse Fällg. v. H_6TeO_6	keine Fällung
Congoroth	Rothfärbung	Blaufärbung
Normal-Natronlauge	keine Fällung	weisse Fällung, im Ueberschuss löslich
Natriumcarbonat	»	weisse Fällung, im Uebersch. nicht löslich
Natriumsilicat	»	weisse Fällung
Normal-Kalilauge	leicht lösliche Fällung	schwer lösliche Fällung
Kaliumcarbonat	»	»
Ammoniak	»	»
Guanidincarbonat	keine Fällung	weisse Fällung
Eiweisslösung	»	»
Natriumthiosulfat	anfangs keine Fällung	Abscheidung v. Schwefel, später brauner Niederschlag

Die Allotellursäure ist also im Gegensatz zur Tellursäure in Alkohol löslich und sie ist eine stärkere Säure, welche sich mit Congoroth zu blauem Salze verbindet.

Von ihren sonstigen Reactionen ist diejenige gegen Natron und gegen Eiweiss am auffallendsten; beide bedeuten die Entstehung schwerlöslicher Salze.

Die Natriumverbindung stellt ein flockiges saures Salz dar, welches früheren Forschern wohl schon hie und da begegnet sein mag, ohne dass sein Ursprung erkannt wurde.

Die Eiweissreaction tritt noch ein, wenn die Allotellursäure mit 5000 Theilen Wasser verdünnt ist; die Empfindlichkeit der Reaction wird jedoch stark von der Gegenwart der Tellursäure und der relativen Menge des Eiweiss beeinflusst, sodass die quantitative Schätzung beider Arten der Tellursäure in gemeinsamer Lösung Schwierigkeiten bietet.

Elektrisches Leitvermögen.

Der Allotellursäure als einer stärkeren Säure kommt ein relativ hohes Leitvermögen zu, welches dasjenige der Tellursäure wohl um das fünfzigfache übertrifft.

An der Hand des Leitvermögens kann man daher den Uebergang der einen in die andere Form innerhalb der Lösung deutlich verfolgen.

Die folgende Curve (Fig. 2) ergiebt das Verhalten einer Lösung (0.089 g H_2TeOH in 1 ccm) von Allotellursäure, welche sogleich nach ihrer Herstellung bei 18° beobachtet wurde.

Das Leitvermögen (anfangs k = 0.0040) sank zunächst rapide, dann immer langsamer, bis es nach drei Tagen auf den nunmehr stabilen Werth k = 0.000071 angekommen war. Die Eiweissreaction blieb jetzt aus, und der Uebergang in die gewöhnliche Form der Tellursäure war vollendet.

Der freiwillige Uebergang von Allotellursäure in Tellursäure ist vermuthlich mit Wärmeentwickelung verbunden.

Die dabei vor sich gehende Volumenänderung entspricht einer Contraction, welche an der Lösung auf dilatometrischem Wege sicher festgestellt wurde.

Allotellursäure, 89 g H_2TeO_4 im Liter. Elektr. Leitfähigkeit bei 18°.

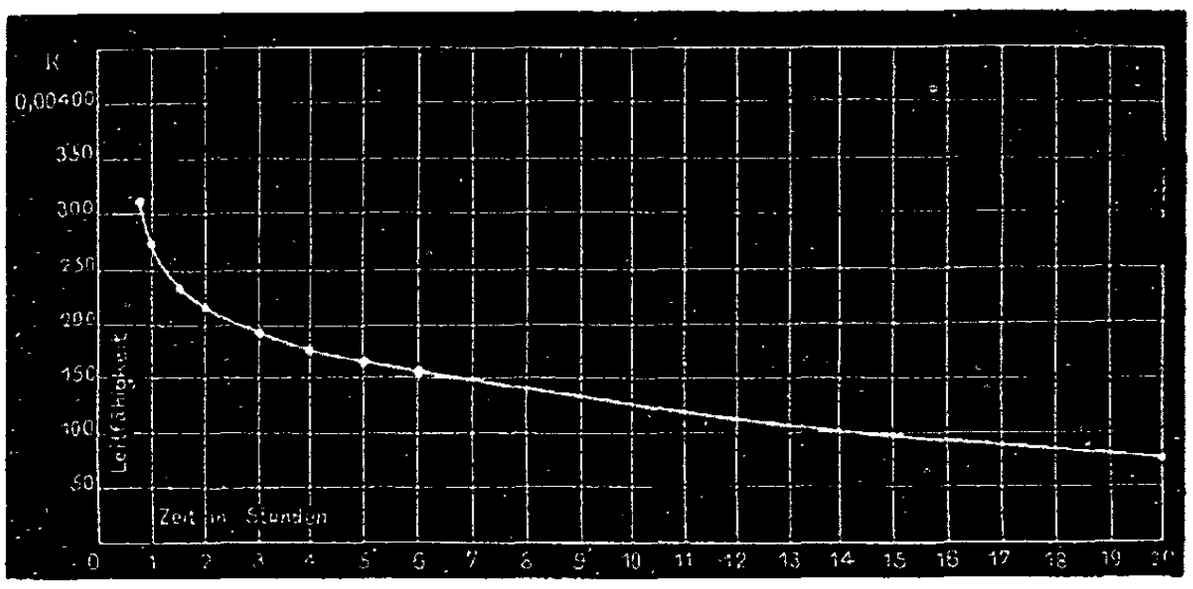


Fig. 2.

Im Vorstehenden ist der Nachweis einer neuen löslichen Art der Tellursäure erbracht worden, ohne dass die Frage nach ihrer Zusammensetzung berührt wurde.

Man kann hier wohl von »allotropischen Formen« einer Substanz sprechen, ohne an eine eigentliche Isomerie zu denken.

Nun zeigen mir kryoskopische Bestimmungen mit wässrigen Lösungen, dass der Tellursäure das normale, der Allotellursäure ein mehrfach vergrössertes Molekül zukommt. Bei einer Bestimmung ergab sich z. B. eine Gefrierpunkts-Depression, welche dem Factor n = 2.9 entsprach.

Der Allotellursäure kommt also ein complexes Molekül zu, und die Wirkung des Wassers besteht in einer Spaltung desselben zu Einzelmolekülen.

Vermuthlich ist damit, wie bei der polymeren Metaphosphorsäure eine Aufnahme von Wasser verbunden.

Wenn dies der Fall ist, so sind von vornherein zweierlei Auffassungen möglich.

1) Die Tellursäure ist H_2TeO_4, und die Allotellursäure enthält weniger Wasser, entsprechend einer Anhydrosäure.

2) Die Tellursäure ist $H_2TeO_4 + xH_2O$, und die Allotellursäure $(H_2TeO_4)_n$.

Dem ersteren Fall könnte man den Uebergang der Schwefelsäure in die Pyroschwefelsäure an die Seite stellen.

Diese Anschauungsweise stimmt jedoch nicht mit den oben mitgetheilten analytischen Beobachtungen überein.[1]) Bei der Allotellursäure in flüssiger oder fester Form handelt es sich stets um Substanzen, deren Wassergehalt nicht weniger, sondern ebenso viel oder mehr beträgt, als der Zusammensetzung H_2TeO_4 entspricht. Wohl kann man dem Molekül durch Erwärmen noch mehr Wasser entziehen, aber diese weitergehende Entwässerung führt zu gelben unlöslichen Präparaten, welche nicht der Gegenstand dieser Mittheilung sind.

Eine ungleich grössere Berechtigung hat dagegen die zweite Auffassung, dass die eigentliche Tellursäure auch in der Lösung chemisch gebundenes Wasser enthält.

Denkt man an das stabile Dihydrat H_6TeO_6, dessen Wassergehalt sich ohne Zwang um das sechsatomige Telluratom gruppirt, an die anfangs erläuterte Fähigkeit desselben, sechs- und vierbasische Salze zu bilden, welche Derivate dieser Substanz sind, an die Unwahrscheinlichkeit, dass die Hinzufügung von Wasser das Hydratwasser losreissen soll,[2]) so gelangt man zu der Erkenntniss, dass die Formulirung der Tellursäure als H_2TeO_4 unzureichend ist, weil sie den Thatsachen nicht entspricht.

Der Tellursäure kommt daher die hydratische Form zu, welche einstweilen in dem Schema H_6TeO_6 ihren Ausdruck finden mag, ohne dass andere Hydratgattungen geleugnet werden sollen.

Die Allotellursäure tritt daher anhydrisch der Tellursäure gegenüber wie die Metaphosphorsäure der Phosphorsäure:

H_6TeO_6	$(H_2TeO_4)_n$
Tellursäure	Allotellursäure
H_3PO_4	$(HPO_3)_n$
Phosphorsäure	Metaphosphorsäure

Soweit das völlig getrocknete Material der Allotellursäure in Frage kommt, ist gegen diese Auffassung wohl nichts einzuwenden. Indessen ist hier zu betonen, dass die amorphe Allotellursäure kleine

---

[1]) Es wird besonders betont, dass hier nur von der freien Säure und nicht von den Salzen gesprochen wird.

[2]) Die elektrolytische Dissociation kommt hier völlig ausser Betracht.

Mengen von Wasser hartnäckig festhält, und man nicht weiss, wo die Grenze der mechanischen und der chemischen Vereinigung mit Wasser zu suchen ist.

Bei dem hygroskopischen Charakter der Allotellursäure ist es nicht unmöglich, dass auch sie innerhalb der Lösung chemisch gebundenes Wasser enthält.

Die Allotellursäure verhält sich im Ganzen wie eine colloidale Substanz; es ist aber nicht ausgeschlossen, dass sie bei höherer Temperatur der Krystallisation fähig ist.

Mit der Vergrösserung geht naturgemäss eine Structurveränderung des Moleküls einher, welche die Verschiedenheit der chemischen Reaction erklärlich macht. Zu einem näheren Einblick in diese Verhältnisse sind weitere Beobachtungen nöthig.

Das Schema H_2TeO_4, welches bisher zur Formulirung der Tellursäure gebraucht worden ist, entspricht nachweisbar nicht einer isolirbaren Substanz, sondern nur einem ungesättigten, mehrwerthigen Radical, welches in Berührung mit Wasser zu Hydraten, unter dem Einfluss der Wärme zu polymeren Verbindungen führt. Diese haben die Fähigkeit, unter Aufnahme von Wasser wiederum gespalten zu werden.

Das weitere Studium der hier angeregten Fragen verspricht zunächst Aufschluss über die Natur der tellursauren Salze. Im Weiteren wird durch Ausdehnung der Versuche auf Molybdänsäure, Selensäure und Schwefelsäure ein besseres Verständniss für die ganze Säuregruppe erhofft.

Anhang.

Wer mit festen unorganischen Säuren experimentirt, glaubt gegen das Unbehagen gesichert zu sein, welches die Arbeit mit übelriechenden Stoffen der organischen Chemie mit sich bringt.

Die Tellursäure macht hier eine bemerkenswerthe Ausnahme.

Der Verfasser suchte nach den charakteristischen Eigenschaften seiner Präparate und hatte daher auch den Geschmack derselben zu prüfen. Er wurde zu dieser Zeit in Freundeskreisen oft durch die Frage: »Arbeiten Sie mit Phosphinen?« und dergl. überrascht.

Durch genauere Beobachtungen, an denen sich auch die HH. Dr. Meusser und Dr. Groschuff betheiligten, stellte es sich heraus, dass, nach Einnahme von ca. 1 Milligramm Tellursäure, durch die Lunge tagelang eine flüchtige Substanz ausgeschieden wird, deren penetranter Geruch als knoblauchähnlich bezeichnet werden kann.

Geringe in den Körper übergegangene Mengen von Tellur verrathen sich dem Experimentator selbst nicht durch diesen Geruch, wohl aber durch einen dauernden metallischen Geschmack.

Es scheint, dass das genannte flüchtige Product, auch nach der Resorption der Tellursäure und ihrer Salze durch die Haut, in den Lungen zur Ausscheidung gelangt, und daher ist bei der Hantirung mit diesem Material die grösste Sauberkeit zu empfehlen.

Uebrigens ist die Beobachtung nicht neu. Hr. Schotten hat mich auf einen Brief von Wöhler an Hofmann[1]) aufmerksam gemacht, in welchem es heisst:

»Hr. Oppenheim hat bei mir 1857 seine erste Arbeit, über Tellurverbindungen, ausgeführt. Er musste dabei monatelang fast allem geselligen Umgang entsagen, weil durch die blosse Berührung der tellursauren und tellurigsauren Salze sein Athem und seine Transpiration den unerträglichen Geruch annahmen, der den Verbindungen des Tellurs mit organischen Radicalen eigenthümlich ist, und den auch ich früher bei der Darstellung des Telluräthyls zu erdulden hatte.«

Wir wissen jetzt durch eine im physiologischen Institut zu Leipzig von Beyer[2]) ausgeführte Untersuchung, dass die Tellursäure im thierischen Organismus zu metallischem Tellur reducirt wird, welches sich in den Zellkernen ablagert, und dass dieses sehr langsam in Methyltellur übergeht.

Der Mechanismus dieser letzteren Reaction ist bis jetzt nicht aufgeklärt, doch soll der Sauerstoffgehalt des Blutes daran mitwirken, insofern bei Abwesenheit von Sauerstoff die Bildung des Tellurmethyls unterbleibt.

E. Fischer hat früher einmal die hohe Empfindlichkeit unserer Geruchsorgane für Methylmercaptan festgestellt; meine Beobachtungen sprechen dafür, dass auch die Mengen von Methyltellur, welche durch den Geruch wahrnehmbar sind, nach Millionstel Milligrammen rechnen, dass der Organismus aber gegen die Wahrnehmung des Geruchs leicht abgestumpft wird.

Charlottenburg, den 17. Juni 1901.

---

[1]) Hofmann, Zur Erinnerung an vorangegangene Freunde I, S. 311.
[2]) Beyer, Du Bois-Raymonds Arch. 1895, 225.

341. O. Doebner und A. Wolff: Zur Kenntniss der Sorbinsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 19. December 1900.)

Nachdem die Synthese[1]) der Sorbinsäure, $CH_3.CH:CH.CH:CH.COOH$, aus Crotonaldehyd, Malonsäure und Pyridin die Darstellung derselben in grösserer Menge ermöglicht hat, ist eine Reihe von Derivaten der genannten Säure untersucht worden, über welche zum Theil bereits kurze Notizen von A. W. Hofmann[2]) vorliegen.

Der Sorbinsäureäthylester, $C_5H_7.COOC_2H_5$, wurde von A. W. Hofmann durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die äthylalkoholische Lösung der Sorbinsäure dargestellt; er entsteht noch reichlicher durch Eintragen des Sorbinsäurechlorids in die doppelte Menge absoluten Alkohols unter Eiskühlung und nachherige Behandlung mit Soda und Eiswasser. Die Eigenschaften des Esters — farbloses, bei 195.5° siedendes Oel von aromatischem Geruch — sind von A. W. Hofmann beschrieben.

Der Sorbinsäuremethylester, $C_5H_7.COOCH_3$, aus Sorbinsäurechlorid und Methylalkohol dargestellt, ist eine farblose, anisartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 174° unter gewöhnlichem Druck, von 70° bei 20 mm Druck. In einer Kältemischung erstarrt der Methylester zu farblosen, fettartig glänzenden Blättern, welche bei etwa + 5° schmelzen.

0.2032 g Sbst.: 0.4950 g CO_2, 0.1484 g H_2O. — 0.1622 g Sbst.: 0.3928 g CO_2, 0.1224 g H_2O.

$C_7H_{10}O_2$. Ber. C 66.66, H 7.93.
Gef. » 66.48, 66.02, » 8.11, 8.38.

Sorbylchlorid, $C_5H_7.COCl$ wird am Besten nach folgender Methode gewonnen: 1 Theil Sorbinsäure (10 g) und 2 Theile Phosphorpentachlorid (20 g) werden in einem Porzellanmörser zusammengerieben, wobei unter reichlicher Entwickelung von Chlorwasserstoff ein flüssiges Reactionsproduct entsteht, welches unter vermindertem Druck (20 mm) fractionirt wird. Zunächst geht Phosphoroxychlorid über, zwischen 70 und 80° nahezu reines Sorbylchlorid, welches nach nochmaliger Fractionirung bei 15 mm Druck constant bei 78° destillirt. Die Ausbeute beträgt 80—85 pCt. der angewandten Sorbinsäure. Das Sorbylchlorid bildet eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, welche in Berührung mit Wasser sich sofort wieder zu Sorbinsäure umsetzt.

[1]) Doebner, diese Berichte 33, 2140 [1900].
[2]) A. W. Hofmann, Ann. d. Chem. 110, 137 [1859].

Die Chlorbestimmung, nach Carius ausgeführt, ergab:

0.3943 g Sbst.: 0.4312 g AgCl.

C_6H_7OCl. Ber. Cl 27.20. Gef. Cl 27.05.

Sorbamid, $C_5H_7.CO.NH_2$. Trägt man Sorbylchlorid tropfenweise unter Eiskühlung in wässrige, concentrirte Ammoniaklösung unter Umrühren ein, so scheidet sich das Sorbamid sofort aus. Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in derberen Krystallen vom Schmp. 168°.

0.2142 g Sbst.: 0.5064 g CO_2, 0.1665 g H_2O. — 0.2034 g Sbst.: 24 ccm N (22.5°, 761.5 mm).

C_6H_9NO. Ber. C 64.86, H 8.10, N 12.61.
Gef. » 64.47, » 8.63, » 13.33.

Sorbanilid, $C_5H_7.CO.NH.C_6H_5$, wird durch Eintragen von Sorbylchlorid in überschüssiges Anilin erhalten. Nach dem Erkalten des Reactionsproductes wird das Anilin durch Salzsäure entfernt, das Anilid scheidet sich reichlich aus. Dasselbe krystallisirt aus etwa gleichen Theilen Alkohol und Wasser in glänzenden Schuppen vom Schmp. 153°.

0.2246 g Sbst.: 0.6364 g CO_2, 0.1502 g H_2O. — 0.2162 g Sbst.: 15 ccm N (24°, 764 mm). — 0.2037 g Sbst.: 14 ccm N (21.2°, 764.5 mm).

$C_{12}H_{13}NO$. Ber. C 77.00, H 6.95, N 7.48.
Gef. » 77.27, » 7.43, » 7.86, 7.90.

Sorbonitril, $C_5H_7.CN$, wird gewonnen durch Erwärmen des Sorbamids (2 Theile) mit Phosphorsäureanhydrid (1 Theil) im Oelbad bis auf 150° im Fractionirkolben. Nachdem die mit Aufschäumen verbundene Reaction beendet ist, wird das Nitril im Vacuum überdestillirt. Es bildet ein farbloses Oel von eigenartigem, an Zimmtöl erinnernden Geruch und siedet bei 20 mm Druck bei 72°.

0.3004 g Sbst.: 0.8516 g CO_2, 0.2156 g H_2O. — 1.3874 g Sbst.: 0,2550 g NH_3 0.2100 g N (nach Kjeldahl).

C_6H_7N. Ber. C 77.41, H 7.52, N 15.05.
Gef. » 77.31, » 7.97, » 15.13.

Sorbinsäure-Aethylketon, $C_5H_7.CO.C_2H_5$, wurde nach der Methode von Freund[1]) aus Sorbylchlorid und Zinkäthyl dargestellt. Eine tubulirte, geräumige Torte, mit Tropftrichter und einem, dem aufwärts gerichteten Hals sich anschliessenden Rückflusskühler versehen, wurde mit Kohlensäure gefüllt und mit Zinkäthyl (10 g) beschickt, sodann aus dem Tropftrichter Sorbylchlorid (10 g) unter Eiskühlung sehr langsam zugegeben. Die Reaction ist sehr heftig und mit lebhaftem Aufwallen verbunden. Nach beendeter Einwirkung wurde das dunkelrothe, syrupöse Reactionsproduct sofort mit Wasser (1/2 Liter) vermischt und durch einen Wasserdampfstrom das ge-

[1]) Freund, Ann. d. Chem. 118, 1 [1861].

bildete Keton überdestillirt; das Keton, welches als hellgelbes Oel übergeht, ist in Wasser etwas löslich, wurde daher durch Kochsalz aus dem Destillat völlig abgeschieden und mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und sodann fractionirt. Das Keton geht bei 26 mm Druck bei 90—95° über als hellgelbes Oel von aromatischem Geruch.

0.1454 g Sbst.: 0.4141 g CO_2, 0.1286 g H_2O.

$C_8H_{12}O$. Ber. C 77.42, H 9.67.

Gef. » 77.68, » 9.82.

342. Hermann Bach: Ueber Einwirkung des Aldehydcollidins auf substituirte aromatische Aldehyde. Ein Beitrag zur Kenntniss des Phenyl-α-Picolylalkins.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.)

[Eingegangen am 26. Juni 1901.]

Seit Ladenburg's Synthese des Coniins durch Condensation von α-Picolin mit Acetaldehyd zu α-Allylpyridin und Reduction desselben zu Coniin erhielten Condensationen von Pyridinbasen mit Aldehyden ein actuelles Interesse, und es wurden von Ladenburg und seinen Schülern viele neue Alkaloïde auf diesem Wege dargestellt. Diese Condensationsreactionen können in zweierlei Weise verlaufen. Entweder tritt ein Molekül der Pyridinbase mit einem Molekül Aldehyd unter Abspaltung eines Moleküls Wasser zusammen, wie im Falle des α-Allylpyridins, oder aber, es wird kein Wasser abgespalten, und die Reaction erfolgt im Sinne der Formel:

$$B.CH_3 + COH.R = B.CH_2.CH(OH).R$$

wo B die Base, R den Rest des Aldehydmoleküls bedeutet. Die unter Wasseraustritt entstandenen Basen werden nach dem von Baurath[1]) zuerst dargestellten α-Stilbazol, im allgemeinen als Stilbazole die ohne Wasseraustritt entstandenen nach einem Vorschlag von Ladenburg[2]) als Alkine bezeichnet. Die Bedingungen, unter welchen die Reaction in der einen oder der anderen Weise verläuft, lassen sich im allgemeinen folgendermaassen zusammenfassen: Beim Erhitzen von molekularen Mengen einer in α-Stellung methylirten Pyridinbase (denn diese Gruppe besitzt vorzugsweise die Eignung zu Condensationen mit der Aldehydgruppe) mit einem Aldehyd im Einschmelzrohr auf hohe, zwischen 180—250° variirende Temperatur tritt die Conden-

[1]) Diese Berichte 20, 2719 [1887]; 21, 818 [1888].

[2]) Diese Berichte 14, 2406 [1881].

sation unter Wasserabspaltung (Aldehydcondensation) ein. Dagegen beim Erhitzen von ebenfalls molekularen Mengen der genannten Stoffe jedoch mit Zusatz von etwas Wasser und auf niedrigere Temperaturen, 130—150°, tritt die Condensation ohne Wasserabspaltung (Aldolcondensation) ein. Dies ist, wie erwähnt, im Allgemeinen der Fall. In besonderen Fällen sind oft Abweichungen von den angegebenen Temperaturverhältnissen nöthig, und man muss auch zuweilen bei Aldehydcondensationen zu Wasser entziehenden Mitteln Zuflucht nehmen. Am allergrössten ist aber die Verschiedenheit in Bezug auf Erzielung der Ausbeuten, und zwar sind manche Aldehyde vornehmlich zur Aldehyd-, andere wieder zur Aldolcondensation geneigt, worauf ich im Verlaufe dieser Mittheilung auf Grund von experimentellen Thatsachen näher eingehen werde.

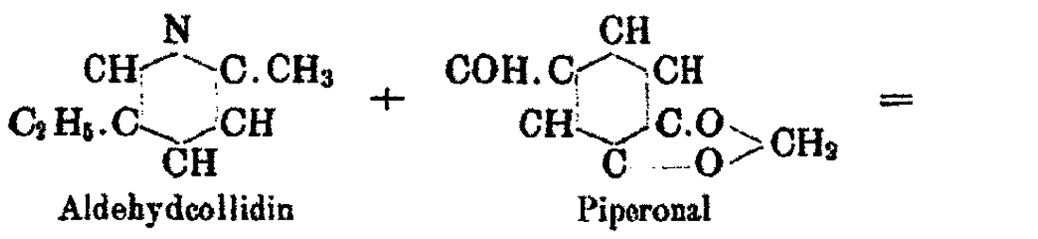
Auf Veranlassung des Hrn. Geh. Rath Ladenburg unternahm ich es nun, Aldehydcollidin (α-Methyl-β'-äthylpyridin) auf die aromatischen Aldehyde: Piperonal, *m*-Nitrobenzaldehyd, und *p*-Nitrobenzaldehyd einwirken zu lassen, ferner eine bereits früher von einem Schüler des genannten Forschers dargestellte Base, das Phenyl-α-Picolyl-Alkin in manchen Beziehungen zu untersuchen und theile im Folgenden die Ergebnisse meiner Versuche mit.

I. *Methylendioxy-β'-Aethyl-α-Stilbazol.*

10 g Aldehydcollidin (nach der Methode von Dürkopp[1]) dargestellt) und 12.5 g Piperonal (von Kahlbaum, Berlin) (1 Mol. zu 1 Mol.) wurden mit einer Spur Chlorzink im Einschmelzrohr 10 Stunden auf 230—250° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre war nur geringer Druck zu bemerken. Das Reactionsproduct ist braun, schmierig, theilweise oder ganz verharzt. Das abgespaltene Wasser ist in der Röhre sichtbar. Das Reactionsproduct wurde in Salzsäure gelöst, wobei das unveränderte Piperonal und die Schmieren ungelöst zurückbleiben. (Wenn das Reactionsproduct ein festes Harz darstellen sollte, so wird es zerkleinert und mit Salzsäure ausgekocht.) Es wurde abfiltrirt und die salzsaure Lösung von tief dunkelrother Farbe (die genügend mit Wasser verdünnt sein muss, da das salzsaure Salz der Base in Salzsäure nicht leicht löslich ist) mit Aether ausgeschüttelt, damit die letzten Spuren von Piperonal entfernt werden. Hierauf wurde die salzsaure Lösung auf dem Dampfbade eingeengt, in einen Rundkolben gebracht, in demselben mit festem Kali die Basen abgeschieden und mit überhitztem Wasserdampf das unveränderte Collidin vollständig übergetrieben. Der Kolbeninhalt wurde nach dem Erkalten filtrirt und der Niederschlag, aus schwarzen Klumpen bestehend, mit Wasser gewaschen und in möglichst wenig, mässig verdünnter Salzsäure ge-

[1]) Ann. d. Chem. 247, 42. Plath, Inaug.-Diss., Kiel 1889.

löst. Wenn man nun diese Lösung ca. 24 Stunden lang stehen lässt, krystallisirt das salzsaure Salz der neuen Base gelb gefärbt aus. Aus der Mutterlauge gewinnt man weitere Mengen des salzsauren Salzes, doch ist dasselbe viel mehr verunreinigt. Es wird entweder durch Aufkochen mit Thierkohle oder durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Salzsäure gereinigt. Das abgesaugte und mit wenig Wasser gewaschene salzsaure Salz wurde nun in viel Wasser unter Erwärmen gelöst und mit starker Kalilauge versetzt. Die Base scheidet sich aus und ballt sich bei mässigem Erwärmen des Gefässes zu Klümpchen von schmutzigrosa Färbung zusammen. Sie wurde abgesaugt, auf einem Thonteller abgepresst, an der Luft getrocknet und in warmem Alkohol gelöst. Die alkoholische Lösung wurde filtrirt, wobei der grösste Theil der Verunreinigungen auf dem Filter als braunrothe Schmiere zurückblieb. Aus dem Filtrate von leicht rosa Färbung kann man die Base sofort ganz rein mit Wasser als weisses Pulver ausfällen. Doch ist dasselbe sehr fein suspendirt und geht auch nach längerem Stehen durchs Filter, weshalb ich es vorzog, die Base mehrmals aus Alkohol umzukrystallisiren. Seideglänzende farblose Nadeln. Schmp. 92°. Die Bildung dieser Base verläuft nach der Formel:



Sie ist also ein Methylendioxy-β'-äthyl-α-stilbazol. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, in Benzol und Ligroïn in der Hitze löslich. Die Ausbeute ist sehr schlecht. Aus 50 g Aldehydcollidin und der entsprechenden Menge Piperonal gewann ich den grössten Theil dieser Ausgangsmaterialien zurück und erhielt nur wenige Gramm des salzsauren Salzes. Analyse der Base: Die zur Analyse genommene Substanz war aus Alkohol mehrere Male umkrystallisirt und im Vacuumexsiccator aufbewahrt.

0.1884 g Sbst.: 0.5228 g CO_2, 0.0999 g H_2O. — 0.3404 g Sbst.: 16.1 ccm N (16.2°, 753 mm).

$C_{16}H_{15}O_2N$. Ber. C 75.88, H 5.92, N 5.53.
Gef. » 75.62, » 5.89, » 5.46.

Das salzsaure Salz der Base: $C_{16}H_{15}O_2N.HCl$ wurde durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether, indem diese Operation mehrmals wiederholt wurde, zur Analyse gereinigt. Hellgelbe Farbe. Bei 204° tritt sichtbare Zersetzung ein unter Schwarzfärbung und Zusammenfallen der Substanz und bei 209° schmilzt es zu einem schwarzen schmierigen Tropfen.

0.1613 g Sbst.: 0.3921 g CO_2. 0.0847 g H_2O. — 0.0794 g Sbst.: 3.3 ccm N (15.5°, 750 mm).

Ber. C 66.32, H 5.52, N 4.83.
Gef. » 66.27, » 5.82, » 4.78.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_{16}H_{15}O_2N.HCl.HgCl_2$, wurde erhalten durch Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Sublimatlösung. Es ist von reingelber Farbe, unlöslich in Aether, Benzol und kaltem Wasser, in heissem Wasser nur sehr schwer löslich, ebenso in Alkohol. Es lässt sich nur aus heisser Salzsäure umkrystallisiren, wobei es in Nadeln ausfällt, welche jedoch von viel dunklerer und unreinerer Färbung sind als das erste Product. Da ich Zersetzung befürchtete, so habe ich es vorgezogen, das aus reinen Materialien dargestellte jedoch nicht krystallisirte Salz zur Analyse zu verwenden. Bei 160° fängt es sich zu bräunen an und schmilzt genau bei 200°.

0.2812 g Sbst.: 0.1160 g HgS.

Ber. Hg 35.71. Gef. Hg 35.50.

Das Platindoppelsalz, $(C_{16}H_{15}O_2N.HCl)_2PtCl_4$, wurde erhalten durch Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchloridlösung. Gelber krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in heissem Wasser, Alkohol und Benzol, sehr schwer löslich in Aether und Chloroform, sowie in heisser verdünnter Salzsäure. Da kein Krystallisationsmittel für dieses Salz vorhanden ist, so wurde es ebenso wie das Quecksilbersalz, aus reinen Materialien dargestellt, analysirt. Schmp. 192° unter Zersetzung.

0.2063 g Sbst.: 0.0439 g Pt.

Ber. Pt 21.28. Gef. Pt 21.27.

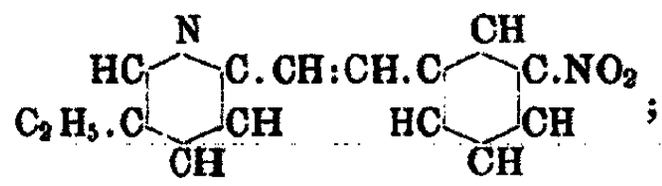
Das Golddoppelsalz wurde analog dem Platindoppelsalz mit Goldchloridlösung erhalten. Schmutzig braun gelbe Farbe. Da es nicht rein ist und sich auch nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren lässt, so konnte es nicht analysirt werden.

II. Metanitro-β'-Aethyl-α-Stilbazol.

8 g Aldehydcollidin wurden mit 10 g Metanitrobenzaldehyd (von Dr. Theodor Schuchard, Görlitz (1 Molekül zu 1 Molekül) und 2 g Chlorzink im Einschmelzrohr erhitzt unter langsamem Steigern der Temperatur bis zu 160° und auf dieser Höhe 8—10 Stunden lang erhalten. Die Temperatur darf nicht höher steigen. Beim

Oeffnen der Röhre wurde kein Druck beobachtet. Reactionsproduct ist ein dunkelbrauner Syrup, das abgespaltene Wasser ist in der Röhre sichtbar. Der Röhreninhalt wurde in Aether gelöst und die ätherische Lösung von den ungelösten Schmieren und dem Chlorzink durch ein trocknes Faltenfilter abfiltrirt. Zu der nun klaren, dunkelrothen ätherischen Lösung wurde Salzsäure zugefügt, wodurch sofort ein braungelber, krystallinischer Niederschlag der salzsauren Base sich abschied. Der unveränderte *m*-Nitrobenzaldehyd verbleibt in Aether gelöst.

Das salzsaure Salz wurde abgesaugt und mit Aether gründlich gewaschen zur Entfernung der letzten Spuren von *m*-Nitrobenzaldehyd und hierauf mit etwas kaltem Wasser, in welchem es schwer löslich ist, behufs Entfernung des etwa noch anhaftenden salzsauren Aldehydcollidins, welches sehr leicht in Wasser löslich ist. Zur weiteren Reinigung wurde das salzsaure Salz aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirt. Dabei ist es nicht zu vermeiden, dass eine ganz kleine Menge zerfällt, in die Base, welche sich als dickes Oel am Boden des Becherglases abscheidet, und in Salzsäure. Doch dadurch entstehen keine Verluste, da man nach dem Abfiltriren von dem Oel, welches infolge seiner Dickflüssigkeit auf dem Filter vollständig zurückgehalten wird, dieses Oel durch Zufügen von etwas kalter, verdünnter Salzsäure in das salzsaure Salz, zu welchem es momentan erstarrt, zurückverwandelt. Nach dreimaligem Umkrystallisiren war das Salz analysenrein. Die Ausbeute an demselben ist sehr gut, sie beträgt 85 pCt. der Theorie. Zum Abscheiden der Base wurde das Salz mit hochconcentrirter Kalilauge in einer Schaale auf dem Wasserbade zersetzt, noch heiss in einen Scheidetrichter gegossen und geschüttelt. Nach dem Abkühlen wurde die abgeschiedene Base in Aether aufgenommen und die noch gelbe ätherische Lösung mit Thierkohle kalt geschüttelt, wodurch sie farblos wurde. Aus der nun filtrirten ätherischen Lösung krystallisirt die Base in glänzenden Blättchen. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Aether ist sie analysenrein. In Wasser sehr schwer löslich. Schmp. 66°. Die Bildung der Base verläuft analog der vorigen, und demnach kommt ihr die Formel zu:



;

sie ist also ein *m*-Nitro-β'-äthylstilbazol.

0.1673 g Sbst.: 0.4340 g CO_2, 0.0886 g H_2O. — 0.2959 g Sbst.: 28.3 ccm N (26.5°, 755 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 70.87, H 5.51, N 11.03.
Gef. » 70.71, » 5.85, » 11.18.

Das salzsaure Salz der Base bildet, wie oben umkrystallisirt, hellgelbe, seideglänzende Nädelchen. Schmp. 194°. Unlöslich in Aether, löslich in Alkohol.

0.1962 g Sbst. (exsiccatortrocken): 0.4457 g CO_2, 0.0922 g H_2O. — 0.3677 g Sbst.: 36.4 ccm N (24°, 750 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2.HCl$. Ber. C 61.96, H 5.16, N 9.63.
Gef. » 61.93, » 5.20, » 9.78.

Das Platindoppelsalz: $(C_{15}H_{14}O_2N_2.HCl)_2PtCl_4$, erhalten durch Versetzen des salzsauren Salzes der Base, in wässriger Lösung mit Platinchloridlösung, bildet einen krystallinischen, hautfarbigen Niederschlag. Sehr schwer löslich, nicht umkrystallisirbar, Schmp. 178°.

0.1051 g Sbst.: 0.0225 g Pt.

Ber. Pt 21.29. Gef. Pt 21.40.

Das analog mit Goldchloridlösung dargestellte Golddoppelsalz:

$C_{15}H_{14}O_2N_2.HCl.AuCl_3$,

ist ein gelber krystallinischer Niederschlag, der beim Erhitzen unter Wasser eine ziegelrothe Farbe annimmt. Es ist ebenso schwer löslich und nicht umkrystallisirbar wie das Platinsalz, jedoch nicht so rein, da die Analyse einen Mehrgehalt an Gold ergab. Schmp. 176°.

0.2244 g Sbst.: 0.0771 g Au.

Ber. Au 33.22. Gef. Au 34.36.

Ferner wurden noch dargestellt aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes:

Das bromwasserstoffsaure Salz durch Zusatz von Bromwasserstoffsäure. Letztere darf kein freies Brom enthalten, da sonst Verunreinigung durch Bildung des Dibromides entsteht. Das Salz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem scheint es sich zu zersetzen. Es lässt sich aus heissem Alkohol, in welchem es sich unter intensiver Gelbfärbung ziemlich leicht löst, umkrystallisiren. Oberhalb 135° fängt es sich an zu zersetzen. Es konnte deshalb kein Schmelzpunkt beobachtet werden.

Das Bichromat durch Zusatz von Kaliumbichromatlösung ist ein gelber krystallinischer Niederschlag, aus heissem Wasser umkrystallisirbar, löslich in Alkohol. Schmp. 103—104°. Das Bleisalz durch Zusatz von Bleiessig bildet einen weissen Niederschlag.

Das Kupfersalz durch Zusatz von Kupferacetat bildet einen bläulichen Niederschlag. Mit Kupfersulfat entsteht kein Niederschlag, beim Erwärmen eine Trübung. Mit Ferrocyankalium ensteht blos eine Trübung, mit Rhodankalium ein rosa Niederschlag.

Das Dibromid der Base entsteht durch Zufügen von Brom zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes.

Das Brom entfärbt sich momentan, und es fällt ein gelblich weisser, pulvriger Niederschlag der aber alsbald in eine röthliche Schmiere sich verwandelt. Nicht analysirbar.

Das Pikrat der Base wird erhalten durch Zufügen einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure zu einer alkolischen Lösung der Base, wodurch es sofort ausfällt. Es ist intensiv gelb gefärbt und in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Es lässt sich nur aus heissem Aceton umkrystallisiren. Feine Nadeln. Schmp. 220°.

0.1121 g Sbst.: 14.1 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. N 14.50. Gef. N 14.54.

Sowohl im ersten, wie im zweiten Falle habe ich es versucht, die den erhaltenen Stilbazolen entsprechenden Alkine nach dem in der Einleitung erwähnten Verfahren darzustellen. Mit Piperonal habe ich dasselbe auch erhalten als gelben krystallinischen Körper, jedoch in so winziger Menge, dass ich an die Untersuchung desselben nicht denken konnte. Mit dem *m*-Nitrobenzaldehyd konnte ich dagegen trotz wiederholter Versuche keine Spur des Alkins erhalten, ja beim Hinausgehen über die üblichen Temperaturgrenzen trat, trotz reichlichem Wasserzusatz, Wasserabspaltung ein unter Bildung der Stilbazolbase. Nun hat in demselben Laboratorium Hr. Castner[1]) durch Condensation von *o*-Nitrobenzaldehyd mit Aldehydcollidin eine sehr gute Ausbeute an Alkin erhalten, während das entsprechende Stilbazol nur schlechte Ausbeute gab. Ferner ist es bei der Condensation von *m*-Nitrobenzaldehyd mit α-Picolin bisher nur gelungen, die Stilbazolbase zu erhalten, während das Alkin sich nicht zu bilden scheint.

Roth[2]) erhält dagegen durch Condensation von *o*-Nitrobenzaldehyd mit α-Picolin eine sehr gute Ausbeute an Alkin. Schuftan[3]) erhält durch Condensation von Metanitrobenzaldehyd mit α-Picolin eine sehr gute Ausbeute an Stilbazol. Feist[4]) giebt zwar an, mit allen 3 Nitrobenzaldehyden Stilbazole erhalten zu haben, doch findet sich in seiner Mittheilung keine Angabe über die erzielten Ausbeuten. Weiter erhält Dehnel[5]) durch Condensation von α-Phenyl-α-Methylpyridin mit Salicylaldehyd, also einem orthosubstituirten Aldehyd, nur eine sehr schlechte Ausbeute an dem Stilbazol. Es scheint also, worauf ich in der Einleitung hingewiesen habe, eine Regelmässigkeit vorzuliegen in dem Sinne, dass die orthosubstituirten Aldehyde im Allgemeinen zur Bildung der Alkine, die metasubstituirten zur Bildung der Stilbazole geneigt sind.

[1]) Diese Berichte 34, 1897 [1901].

[2]) Diese Berichte 33, 3476 [1900]. [3]) Diese Berichte 23, 2716 [1890].

[4]) Diese Berichte 34, 464 [1901]. Verfasser scheint übersehen zu haben, dass die Condensation mit *m*-Nitrobenzaldehyd bereits vor 11 Jahren von Schuftan im Breslauer Universitätslaboratorium ausgeführt wurde.

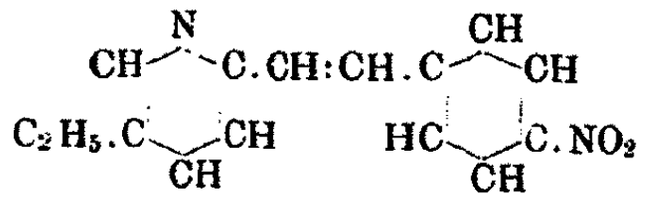
[5]) Diese Berichte 33, 3494 [1900].

Nun war es interessant, zu erfahren, wie sich ein parasubstituirter Aldehyd verhalten würde, und zu diesem Zweck wurden die folgenden Versuche angestellt.

III. Paranitro-p'-Aethyl-α-Stilbazol.

Diese Base wurde aus *p*-Nitrobenzaldehyd und Aldehydcollidin unter ganz analogen Bedingungen wie die Metanitrobase dargestellt.

Die Ausbeute an dem salzsauren Salze betrug ca. 20 pCt. der Theorie. Aus dem salzsauren Salze wurde die Base durch Erwärmen mit einer concentrirten Kalilösung ausgeschieden und unter Zusatz von etwas Thierkohle aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Glänzende, lichtgelbe Blättchen. Schmp. 116°. Unlöslich in Wasser und Chloroform, sowie in heissem Alkohol. Der Base kommt die Formel zu:



0.1088 g Sbst.: 0.2824 g CO_2, 0.0569 g H_2O. — 0.3072 g Sbst.: 31.0 ccm N (23.5°, 739.5 mm).

Ber. C 70.87, H 5.51, N 11.03.
Gef. » 77.77, » 5.79, » 11.11.

Die Formeln der im folgenden beschriebenen Salze dieser Base und ihre Darstellungsweise entsprechen denen der Metanitrobase.

Das salzsaure Salz wurde aus Alkohol umkrystallisirt und bildet feine, hellgelbe Nädelchen. Unlöslich in Aether, in kaltem Wasser schwer löslich, löslich in heissem Wasser, schwer löslich in heissem Benzol. Schmp. 112° (unter Schwärzung).

0.1541 g Sbst.: 0.3500 g CO_2, 0.0728 g H_2O. — 0.1507 g Sbst.: 13.4 ccm N (25.5°, 749 mm).

Ber. C 61.96, H 5.16, N 9.63.
Gef. » 61.94, » 5.25, » 9.82.

Das Quecksilberdoppelsalz ist hellgelb, wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Nädelchen Schmp. 188°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

0.2471 g Sbst.: 0.2871 g CO_2, 0.0616 g H_2O.

Ber. C 31.99, H 2.66.
Gef. » 31.69, » 2.77.

Das Platindoppelsalz ist hautfarbig, wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 199—200°.

0.0932 g Sbst.: 0.0199 g Pt.

Ber. Pt 21.29. Gef. Pt 21.35.

Das Goldsalz fällt als gelbes Pulver, zersetzt sich jedoch beim Erwärmen. Das bromwasserstoffsaure Salz fällt als gelber, krystallinischer Niederschlag. Mit Kaliumbichromat erhält man einen gelben Niederschlag, mit Ferrocyanat einen schmutzig-weissen. Charakteristisch ist das Kupfersalz, erhalten mit Kupferacetat. Dasselbe bildet einen gelben krystall. Niederschlag.

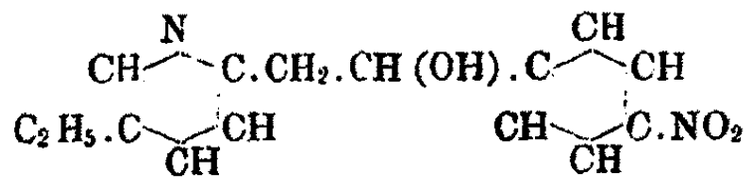
Das Pikrat wurde ebenfalls analog, wie bei der Metanitrobase, erhalten. Gelber krystall. Niederschlag. Wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Nadeln. Schmp. 212°.

0.1118 g Sbst.: 14.6 ccm N (21°, 741.5 mm).

Ber. N 14.50. Gef. N 14.59.

IV. Paranitrophenyl-β'-Aethyl-α-Methylpyridylalkin.

8 g Aldehydcollidin, 10 g *p*-Nitrobenzaldehyd (von Dr. Theodor Schuchardt, Görlitz) und 10 g Wasser wurden im Einschmelzrohr 10 Stdn. auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre war kein Druck zu beobachten. Das Reactionsproduct ist krystallinisch, durch Schmieren tiefbraun gefärbt. Es wurde in Salzsäure gelöst, vom ungelösten nicht in Reaction gegangenen *p*-Nitrobenzaldehyd abfiltrirt, mit Aether ausgeschüttelt, durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und aus der nun klaren, hellgelben, salzsauren Lösung die Base durch Kali abgeschieden. Von dem noch anhaftenden, unveränderten Collidin wird die neue Base durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol befreit. Farblose, silberglänzende Blättchen Schmp. 147°. Die Ausbeute beträgt über 70 pCt. der Theorie. Die Base ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem nur sehr schwer löslich, in heissem Alkohol leicht löslich, in Aether recht schwer löslich, in Benzol, Chloroform und Aceton sehr leicht löslich. Die Bildung dieser Base verläuft nach der in der Einleitung angegebenen Bildungsgleichung für Alkine, es kommt ihr demnach die Formel zu:



welche Zusammensetzung auch von der Analyse bestätigt wurde.

0.1647 g Sbst.: 0.3987 g CO_2, 0.0910 g H_2O. — 0.3047 g Sbst.: 28.6 ccm N (24.5°, 750.5 mm).

$C_{15}H_{16}O_3N_2$. Ber. C 66.18, H 5.88, N 10.32.
Ge.. » 66.02, » 6.13, » 10.49.

Das salzsaure Salz: $C_{15}H_{16}O_3N_2.HCl$ wurde durch Einengen der salzsauren Lösung der Base gewonnen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Schmp. 103°. Löslich in Alkohol. Gelbe Nädelchen.

0.1708 g Sbst.: 0.3633 g CO_2, 0.0896 g H_2O. — 0.2044 g Sbst.: 16.6 ccm N (25°, 749 mm).

Ber. C 58.35, H 5.51, N 9.06.
Gef. » 58.00, » 5,82, » 9.21.

Das Quecksilberdoppelsalz, analog wie bei den bereits beschriebenen Basen erhalten, bildet einen hellgelben Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser; es wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es beginnt bei 166° unter Schwarzfärbung zusammenzufallen und schmilzt ungenau zwischen 175—180°.

0.1602 g Sbst.: 0.1817 g CO_2, 0.0395 g H_2O.

$C_{15}H_{16}O_3N_2.HCl.HgCl_2$. Ber. C 31.04, H 2.93.
Gef. » 30.90, » 2.73.

Das Platindoppelsalz wurde, analog wie die bereits beschriebenen Platinate dargestellt, wobei es sofort analysenrein ausfällt. Hautfarbig. Ebenso schwer löslich wie die anderen Platinate. Schmp. 141°.

0.1798 g Sbst. ergaben 0.0366 g Pt.

$(C_{15}H_{16}O_3N_2.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 20.43. Gef. Pt 20.43.

Das Goldsalz fällt ölig und trübe aus. Das bromwasserstoffsaure Salz bildet einen gelben, krystallinischen Niederschlag. Das Bichromat fällt unrein aus. Das Ferrocyanat bildet einen schmutzig-grünen Niederschlag. Mit Kupferacetat erhält man einen grünen krystallinischen Niederschlag. Mit Kupfersulfat keine Fällung. Das Rhodanat und das Bleisalz bilden dunkelgelbe krystallinische Niederschläge.

Das Pikrat, $C_{15}H_{16}O_3N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, wurde erhalten durch Zufügen einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure zu einer ätherischen Lösung der Base. Es tritt starke Trübung ein, und nach kurzer Zeit setzen sich schöne Nädelchen des Pikrates ab. Bei langsamer Krystallisation aus einer mit Alkohol stark verdünnten ätherischen Lösung in geschlossenem Gefässe erhielt ich das Pikrat in schönen monoklinen Prismen. Schmp. 126°.

Leicht löslich in Alkohol.

0.1344 g Sbst.: 16.6 ccm N (19°, 749 mm).

Ber. N 13.97. Gef. N 14.08.

Man sieht, dass der *p*-Nitrobenzaldehyd sich in der Condensationsreaction mit Aldehydcollidin dem *o*-Nitrobenzaldehyd ähnlich verhält, da die Ausbeute an Alkin viel grösser als die an Stilbazol ist. Doch tritt in diesem einzelnen Falle dieser Unterschied nicht so scharf hervor, wie bei dem *m*-Nitrobenzaldehyd im umgekehrten Sinne.

Es bleibt weiteres experimentelles Material aus Versuchen in dieser Richtung abzuwarten.

Zur Kenntniss des Phenyl-α-Picolylalkins.

Diese Base wurde zuerst von Roth[1]) durch Aldolcondensation von Benzaldehyd und α-Picolin dargestellt und hat die Formel:

$$C_5H_4N.CH_2.CH(OH).C_6H_5.$$

Ich stellte die Base nach dem von Roth angegebenen Verfahren dar, fand jedoch, dass es für Erzielung einer guten Ausbeute besser ist, die Einschmelzröhren bei einer höheren Temperatur zu erhitzen, nämlich auf circa 150—160°. Auch wächst die Ausbeute mit der Dauer des Erhitzens. Weiter hat sich gezeigt, dass es nach dem Abscheiden der Base mit Kali nicht einmal nöthig ist, die von Roth angegebenen, etwas complicirten Bedingungen einzuhalten, um das Alkin, das sich anfänglich als Oel abscheidet, zum Erstarren zu bringen. Es wird einfach in einem grossen Becherglas mit viel kaltem Wasser überschichtet, wobei das unveränderte Picolin sich in Wasser auflöst, das Alkin aber in nicht ganz einer Stunde, besonders beim Umrühren mit einem Glasstabe vollkommen erstarrt. Mit Wasser ausgewaschen und einmal aus Alkohol umkrystallisirt, hatte es zwar noch eine röthliche Färbung; doch ist diese Verunreinigung unwesentlich, und die folgenden Versuche konnten, wie es sich erwiesen hat, mit diesem Präparat ohne Weiteres gemacht werden. Später habe ich gefunden, dass die beste Reinigungsmethode für diese Base die Ueberführung in ihr weinsaures Salz und Abscheiden aus demselben ist, worauf ich zurückkommen werde.

I. Reduction des Phenyl-α-Picolylalkins.

Baurath[2]) erhielt durch Reduction des α-Stilbazols, nach Ladenburg's bewährter Methode mit Natrium und absolutem Alkohol, das α-Stilbazolin. Ich glaubte nun, durch Reduction von Roth's Base (die das dem α-Stilbazol entsprechende Alkin darstellt) das Phenyl-α-Pipecolin-Alkin erhalten zu können.

Die Base wurde nach Ladenburg reducirt, zum Reductionsinhalte des Kolbens ungefähr das gleiche Volumen Wasser zugesetzt und der Alkohol abdestillirt. Derselbe ging stark basisch über. Er wurde mit Salzsäure angesäuert und wiederum abdestillirt. Rückständig blieb eine kleine Menge einer schwach rosagefärbten Gallerte. Sie wurde in heissem Wasser gelöst und mit Natronlauge eine ölige Base abgeschieden, welche während der Reduction abgespaltenes Pipecolin zu sein scheint, welche ich aber, der gar zu kleinen Menge wegen, nicht näher untersuchen konnte. Den im Kolben nach dem Abdestilliren des Alkohols zurückgebliebenen Reductionsinhalt habe ich mit Kali versetzt, wobei sich ein schmutzig-braunes schmieriges

[1]) Diese Berichte 33, 3478 [1900]. [2]) Diese Berichte 21, 822 [1888].

Oel abschied, welches ich in Aether aufnahm, die ätherische Lösung kalt mit Thierkohle schüttelte, wodurch Klärung eintrat und aus der nun klaren hellgelben ätherischen Lösung nach dem Abdestilliren des Aethers ein Oel von eigenthümlichem Geruch und rein gelbrother Farbe erhielt. Aus 16 g des Phenyl-α-Picolyl-Alkin habe ich 13 g dieses Oeles erhalten. Dasselbe wurde einer mehrmaligen Fractionirung unterworfen, wobei ich schliesslich 2 Fractionen erhielt. Die eine wurde von 270° —290° aufgefangen, dann stieg das Thermometer plötzlich bis über 310° und es ging eine sehr kleine Menge eines farblosen Oeles über, welches in der Vorlage sofort erstarrte. Die erste Fraction dagegen war weder im Vacuum noch in einer Kältemischung zum Erstarren zu bringen. Es war mir nun klar, dass ich bei der Reduction zwei verschiedene Basen erhalten habe, und zwar überzeugte mich schon ein flüchtiger Vergleich der Eigenschaften der flüssigen Base mit den für das α-Stilbazolin von Baurath angegebenen, dass sich diese Base thatsächlich bei der Reduction gebildet hat, dass sich also die Reduction nicht nur auf den Pyridinkern, sondern auch auf die Alkingruppe erstreckt hat, welche den Sauerstoff abgegeben hat. Um die Base mit dem α-Stilbazolin zu identificiren, reinigte ich sie noch weiter durch Fractionirung, wobei ich schliesslich ein unter gewöhnlichem Druck bei 277°—280° constant siedendes Product erhielt, von ganz lichtgelber Färbung und schwach öliger Consistenz. Die Analyse desselben stimmte aber noch keineswegs mit dem α-Stilbazolin überein, was aber alsbald seine Erklärung dadurch fand, dass der Base noch hartnäckig Kohlenwasserstoffe anhafteten, welche sich durch Ansäuern der Base und Ausschütteln mit Aether nicht vollkommen beseitigen liessen. Ich beschloss deshalb die Reinigung durch Ueberführen in ein Salz und Wiederabscheiden der Base zu versuchen. Dies bot nun zunächst Schwierigkeiten, da weder das salzsaure Salz noch das Quecksilbersalz krystallinisch zu erhalten waren und das Platinsalz unrein ausfiel und sich nicht umkrystallisiren liess. Schliesslich gelang es jedoch, ein sehr leicht zu reinigendes Salz dieser Base darzustellen, welches Baurath nicht beschrieb, nämlich das bromwasserstoffsaure Salz. Dasselbe wird erhalten durch Auflösen der Base in der entsprechenden Menge concentrirter Bromwasserstoffsäure. Nach kurzer Zeit erstarrt die Lösung der ganzen Masse nach krystallinisch, was noch beschleunigt werden kann durch Zusatz von einem Tropfen Wasser. Dieses Salz ist in viel Wasser leicht löslich, ebenso in Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroïn, in heissem Benzol ziemlich leicht löslich. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Benzol, Absaugen und Waschen mit Aether war das Salz silberweiss von faserig-krystallinischer Structur. Schmp. 173°.

0.2001 g Sbst.: 0.1348 g AgBr.

$C_{13}H_{13}NHBr$. Ber. Br 28.67. Gef. Br 28.63.

Nun wurde das Salz in viel Wasser gelöst und mit Kali die Base abgeschieden. Ich erhielt jetzt ein bei 277°—278° constant siedendes ganz farbloses Product, dessen Analyse die Reinheit bestätigte.

0.0820 g Sbst.: 0.2480 g CO_2, 0.0076 g H_2O. — 0.3027 g Sbst.: 19.6 ccm N (16.5°, 755 mm).

$C_{13}H_{19}N$. Ber. C 82.54, H 10.05, N 7.41.
Gef. » 82.40, » 10.23, » 7.52.
Baurath fand: C 82.48, 82.39, H 10.19, 10.04, N 7.77.

Nun ging ich an die Untersuchung der kleinen Menge der festen Base. Sie liess sich aus Benzol gut umkrystallisiren und hatte den Schmp. 87°. Ich meinte anfangs, sie wäre das gewünschte Phenyl-α-Picolyl-Alkin. Die Analyse belehrte mich aber gleich eines Anderen:

0.2070 g Sbst.: 0.6580 g CO_2, 0,1123 g H_2O.
Daraus berechnet sich: C 85.93, H 5.94.

Diese Daten stimmen aber vollkommen überein mit der Zusammensetzung des von Baurath dargestellten α-Stilbazols, $C_6H_5.CH:CH.C_5H_4N$. Für diese Verbindung ist berechnet:
C 86.18, H 6.07.

Infolge dieses Resultates habe ich die Eigenschaften der erhaltenen Base mit den für das α-Stilbazol von Baurath angegebenen verglichen und vollkommene Identität mit demselben constatiren können. Die Bildung dieses Productes bei der Reduction weist darauf hin, dass aus dem Alkin zunächst Wasser abgespalten wurde und das als Zwischenproduct entstandene α-Stilbazol zu α-Stilbazolin reducirt wurde. Da Letzteres in sehr guter Ausbeute gebildet wird, und das Phenyl-α-Picolyl-Alkin leicht und schnell dargestellt werden kann, so ist durch diesen Versuch ein bequemer Weg zur Darstellung des α-Stilbazolins erreicht worden, und ich habe ohne Zweifel die aus dem bromwasserstoffsauren Salze abgeschiedene Base in reinerem Zustande als Baurath in der Hand gehabt, da sie ganz farblos war im Gegensatz zum gelblich gefärbten Material Baurath's.

II. Nitrirung des Phenyl-α-Picolyl-Alkins.

Baurath[1]) giebt in seiner Abhandlung an, dass es ihm nicht gelungen sei, eine Nitroverbindung des α-Stilbazols zu erhalten. Es war deshalb interessant zu erfahren, wie sich das Alkin bei der Nitrirung verhält.

Die trockne Base wurde unter Eiswasserkühlung mit rauchender Salpetersäure bis zur Lösung versetzt. Nach Zusatz von ein paar Tropfen Wasser fällt dann sofort die Nitroverbindung gelb krystallinisch aus. Es ist, wie die Analyse ergeben hat, ein Mononitroproduct. Die Ausbeute ist quantitativ. Schmp. 137° C.

[1]) Inaugural-Dissertation Kiel. 1888 pag. 24.

Analyse: Aus Alkohol umkrystallisirte Substanz.

0.1207 g Sbst.: 0.2822 g CO_2, 0.0546 g H_2O. — 0.0927 g Sbst.: 9.7 ccm N (16°, 741.6 mm).

$C_{13}H_{12}O_3N_2$. Ber. C 63.97, H 4.91, N 11.47.
Gef. » 63.78, » 5.02, » 12.06.

Sowohl durch Schmelzpunkt wie auch durch alle Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse erwies sich die Base beim Vergleich mit dem von Roth dargestellten *o*-Nitrophenyl-*α*-Picolyl-Alkin als identisch, wonach kein Zweifel bestehen kann, dass diese Verbindung entstanden ist. Während also das *α*-Stilbazol sich gar nicht nitriren lässt, entsteht dagegen beim entsprechenden Alkin die Mononitroverbindung in quantitativer Ausbeute. Es wird dieses Verhalten nach der erwähnten aufgefundenen Regelmässigkeit des Einflusses der Substituentenstellung im Benzolkerne leicht verständlich. Denn die stark negative Nitrogruppe müsste im Stilbazol zu der positiven Seitenkette, welche sich an demselben Benzolkerne befindet, in *o*- oder *p*-Stellung treten. Da jedoch andererseits Aldehyde mit Substituenten in diesen Stellungen zur Bildung der Stilbazole nicht geneigt sind, so verhält sich auch umgekehrt das bereits gebildete Stilbazol ablehnend gegenüber der Aufnahme einer Nitrogruppe, weil dieselbe normalerweise in *o*- oder *p*-Stellung eintreten müsste, und so bildet sich überhaupt keine Nitroverbindung. Aus denselben Gründen müssen die Alkine der Nitrirung leicht zugänglich sein, wie es auch der Versuch erwiesen hat.

III. Versuch der Spaltung des Phenyl-α-Picolyl-Alkins in die optisch-activen Componenten.

Da diese Base ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, nämlich das der Alkingruppe .CH(OH). besitzt, so habe ich es versucht, sie in die optisch-activen Componenten zu spalten. Eine auf ein Molekül der Base berechnete Menge *d*-Weinsäure wurde in Wasser gelöst und zu dieser Lösung die Base auf ein Mal zugefügt. 0.65 g Base entspricht 0.4 g *d*-Weinsäure. Die Auflösung wurde durch Erwärmen unterstützt, doch ist dies, wie ich mich später überzeugte, nicht ein Mal nöthig. Aus der weinsauren Lösung schied sich alsbald das weinsaure Salz in ausserordentlich feinen Nädelchen ab, welche bei langsamer Krystallisation zu schönen, kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser war das Salz analysenrein. Wie ich bereits erwähnte, ist dieses Salz vorzüglich geeignet zur Reinigung der Base. Indem ich nämlich versuchsweise ein sehr unreines, rothbraun gefärbtes Präparat in der beschriebenen Weise in das weinsaure Salz überführte, blieben alle Verunreinigungen in der Mutterlauge, und aus dem abgesaugten und ein Mal

umkrystallisirten Salze konnte die Base vollkommen rein und schneeweiss abgeschieden werden.

Unter Berücksichtigung des gewählten Gewichtsverhältnisses war die Bildung eines sauren weinsauren Salzes zu erwarten. Die Analyse bestätigte auch diese Vermuthung. Die zur Analyse genommene Substanzprobe wurde im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und enthielt dann 2 Moleküle Krystallwasser. Schmp. 171°.

0.1694 g Sbst.: 0.3367 g CO_2, 0.1014 g H_2O. — 0.2223 g Sbst.: 6.4 ccm N (16.3°, 760 mm).

$C_{17}H_{19}O_7N + 2H_2O$. Ber. C 54.40, H 6.13, N 3.63.
Gef. » 54.19, » 6.61 » 3.40.

Die Krystallwasserbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da auch bei 150° noch immer keine Gewichtsconstanz zu erzielen war.

Ich versuchte auch das neutrale weinsaure Salz der Base darzustellen, indem ich zu einer heissen wässrigen Lösung von Weinsäure soviel von der Base zufügte, als sich überhaupt noch beim Aufkochen löste. Doch überzeugte ich mich alsbald, dass sich nur das saure Salz bildet; sowohl im äusseren Habitus wie auch im Schmelzpunkt stimmte das auskrystallisirende Salz mit dem früher erhaltenen überein, und es zeigte auch in wässriger Lösung saure Reaction.

Das beschriebene Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, ebenso in Alkohol. Hellgelb gefärbt.

Die aus dem Salze abgeschiedene Base, zeigte jedoch in ätherischer Lösung untersucht (und auch in stark verdünnter alkoholischer) keine Spur von Drehvermögen. Es liegt hier wohl zweifelsohne ein Fall von »partieller Racemie« vor, wie sie von Ladenburg[1]) charakterisirt und nachgewiesen wurde.

Ich will noch erwähnen, dass ich versucht habe, auch aus dem von mir dargestellten *p*-Nitrophenyl-β'-äthyl-α-methylpyridyl-alkin und dem von Hrn. Castner dargestellten entsprechenden α-Alkin die weinsauren Salze krystallisirt zu gewinnen; doch in diesen Fällen bildeten sie sich nicht. Es krystallisirte nichts aus und auch nach starkem Einengen hinterblieb blos ein dicker Syrup der auch im Vacuum nicht fest wurde.

Chem. Laboratorium der Universität Breslau im Juni 1901.

[1]) Diese Berichte 27, Doctor-Inaug.-Diss. Breslau 1899.

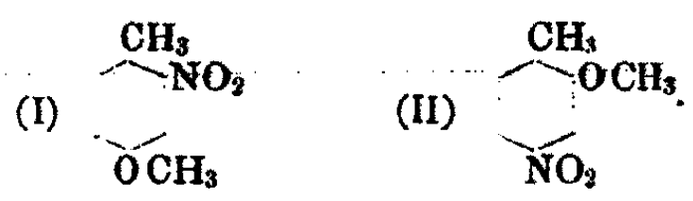
343. F. Kaufler und F. Wenzel: Ueber den orientirenden Einfluss der Methoxylgruppe bei der Nitrirung.

(Eingegangen am 29. Juni 1901.)

Bekanntlich dirigirt eine bereits im Benzolkern befindliche Nitrogruppe eine neu eintretende fast ausschliesslich in die Meta-Stellung, während Ortho- und Para-Producte nur in ganz untergeordneter Menge entstehen. Die Hydroxylgruppe dagegen orientirt im Wesentlichen nach der Ortho- und Para-Stellung. Ist nun in einem Moleküle eine Hydroxyl- und eine Nitro-Gruppe vorhanden, so werden beide auf eine hinzukommende Nitrogruppe ihren Einfluss geltend machen. In den Ortho- und Para-Nitrophenolen werden sie sich in ihrer Wirkung verstärken und die Wirkung noch wesentlich erleichtern, bei den Metanitrophenolen aber wirken sie in entgegengesetztem Sinne, und es überwiegt der Einfluss der Hydroxylgruppe jenen der Nitrogruppe, sodass trotz des sonst bemerkbaren Widerstandes gegen die Bildung von Orthodinitroderivaten die Substitution in Ortho- und Para-Stellung zum Hydroxyl, also in Ortho- oder Para-Stellung zur Nitrogruppe erfolgt.

Denselben Einfluss, den die Hydroxylgruppe hat, konnten wir auch für die Methoxylgruppe nachweisen, indem bei der Nitrirung von Nitrokresoläthern, welche die Nitrogruppe in der Metastellung zur Methoxylgruppe enthielten, in fast quantitativer Ausbeute Nitrokörper erzielt wurden, bei denen nachgewiesenermaassen der Eintritt einer neuen Nitrogruppe in Orthostellung zu einer bereits vorhandenen erfolgte.

Der eine Fall, in welchem dies constatirt wurde, war die Nitrirung des *o*-Nitro-*p*-kresolmethyläthers (I), der zweite jene des *p*-Nitro-*o*-kresolmethyläthers (II),



Nitrirung des *o*-Nitro-*p*-Kresolmethyläthers.

Die Darstellung des Aethers geschah durch Diazotirung des *o*-Nitro-*p*-Toluidins und darauf folgende Methylirung des erhaltenen Kresols mit Jodmethyl und Kali. Zur Reinigung wurde das Rohproduct mit Wasserdampf destillirt.

Die Nitrirung musste unter gewissen Vorsichtsmaassregeln vorgenommen werden, da einerseits bei unvollständiger Nitrirung Mono- und Dinitro-Derivat schwer zu trennen sind und andererseits bei zu energischer Einwirkung in einem Theile der Substanz die Methoxylgruppe verseift wird.

Eine nahezu 80-procentige Ausbeute an Dinitrokresolmethyläther wurde erhalten, als eine Lösung von 10 g Nitrokresolmethyläther in 50 ccm Eisessig mit einem Gemisch von 30 g rauchender Salpetersäure und 50 g Eisessig versetzt und unter Kühlung langsam 30 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt wurden. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure wurden gelbliche Blättchen, aus Methylalkohol weisse Nadeln vom gleichen Schmp. 126—128° erhalten. Dieselben sind in Aether, Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser dagegen nicht löslich.

0.2210 g Sbst.: 24.7 ccm N (13°, 753 mm). — 0.2440 g Sbst.: 28.0 ccm N (14°, 743 mm). — 0.2205 g Sbst. (Zeisel): 0.2495 g AgJ.

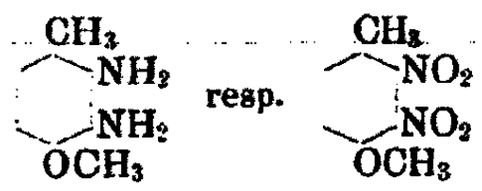
$C_8H_8O_5N_2$. Ber. N 13.21, OCH_3 14.62.
Gef. » 13.28, 13.40, » 14.92.

Durch Reduction des Dinitrokresolmethyläthers mit Zinn und Salzsäure, Entzinnen der Lösung durch Schwefelwasserstoff und Abdestilliren derselben wurde das Chlorhydrat des entsprechenden Diamidokörpers erhalten, welches aus der concentrirten, wässrigen Lösung durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Form rein weisser Krystallkörner abgeschieden werden konnte. Aus dem Chlorhydrat wurde die Base durch Kali in Freiheit gesetzt und in Aether aufgenommen, welcher dieselbe nach dem Abdunsten in graugefärbten, strahligen Krystallen hinterliess. Zur Reinigung wurde der Diamidoparakresolmethyläther, welcher in Alkohol, Aether und Essigester leicht, in Wasser und Benzol wenig löslich ist, aus einem Gemisch von Aether und Benzol umkrystallisirt und bildete so lange glänzende Prismen vom Schmp. 72—73°.

0.1717 g Sbst.: 27.6 ccm N (18°, 748 mm).

$C_8H_{12}ON_2$. Ber. N 18.42. Gef. N 18.65.

Diesen Diamidokörper haben wir ursprünglich als Metadiamin aufgefasst und haben versucht, mit Hinblick auf den leichten Austausch der Amidogruppen gegen Hydroxyl beim 3.5-Diamidoanisol[1]), durch Kochen mit Wasser die analoge Reaction auch hier auszuführen. Durch das Versagen derselben wurden wir veranlasst, die Metastellung der Amidogruppen in Zweifel zu ziehen. Ein resultatlos verlaufener Oxydationsversuch mit Eisenchlorid machte ferner die Parastellung unwahrscheinlich, sodass für den Diamido- resp. Dinitro-Körper als einzig mögliche Stellung

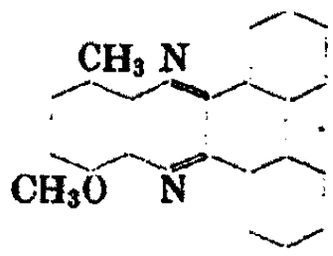


resultirt.

[1]) Monatshefte f. Chem. 21, 434 [1900].

Um einen directen Beweis für diese Configuration zu erbringen, haben wir die folgenden Derivate des Amidokörpers dargestellt, welche für die Orthodiamine charakteristisch sind.

p-Methoxytoluphenanthrazin,

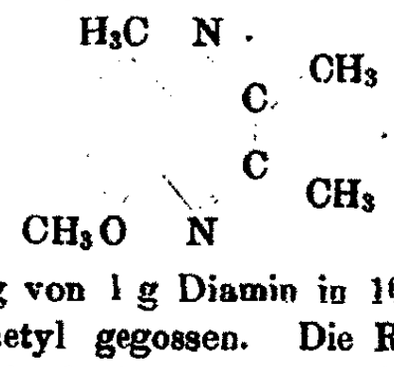


Dasselbe wurde dargestellt durch Vermischen einer heissen Lösung von 0.4 g Phenanthrenchinon in 5 ccm Eisessig mit einer Lösung von 0.3 g des Diamins in 2 ccm Alkohol. Es schied sich das Condensationsproduct sofort in Form feiner, glänzender Nädelchen ab, welche in Aether unlöslich, in Alkohol, Essigester und Benzol sehr schwer löslich waren und aus kochendem Eisessig umkrystallisirt wurden. Sie zeigten hellgelbe Farbe und hatten den Schmp. 265—268°.

0.1895 g Sbst.: 14.1 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{22}H_{16}ON_2$. Ber. N 8.63. Gef. N 8.63.

α,β-Dimethyl-*p*-Methoxytoluchinoxalin,



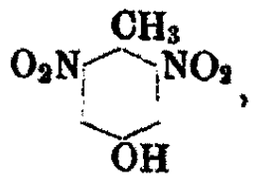
Zu einer Lösung von 1 g Diamin in 10 ccm Alkohol wurden in der Kälte 0.6 g Diacetyl gegossen. Die Reaction trat sofort unter Erwärmung ein; doch fand keine Abscheidung eines Condensationsproductes statt. Dasselbe schied sich jedoch beim Eingiessen in ca. 100 ccm Wasser als ein verfilztes Gewirre feiner, langer Nadeln so reichlich aus, dass alsbald die ganze Masse erstarrt war. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich und wurde aus verdünntem Alkohol in dünnen, farblosen Nadeln erhalten, welche bei 125° schmelzen. Zur Entfernung des Krystallalkohols wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0.1696 g Sbst.: 0.4468 g CO_2, 0.1015 g H_2O. — 0.2078 g Sbst.: 25.1 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{12}H_{14}ON_2$. Ber. C 71.22, H 6.98, N 13.88.
Gef. » 71.85, » 6.65, » 13.93.

Durch die Existenz der vorstehenden beiden Körper ist bewiesen, dass im Dinitro-*p*-Kresolmethyläther die beiden Nitrogruppen zu einander in Orthostellung stehen. Mit Hinblick auf die Entstehung

desselben sind wir nunmehr auch veranlasst, anzunehmen, dass der Körper, den Knecht[1]) durch Einwirkung von überschüssiger salpetriger Säure auf das *o*-Nitro-*p*-Toluidin erhalten hat und dem er die Formel:



zuschreibt, ebenfalls ein *o*-Dinitrokörper ist, dessen Methyläther das von uns beschriebene Product darstellt.

Nitrirung des *p*-Nitro-*o*-kresolmethyläthers.

Dieser Körper, der von Noelting[2]) bereits dargestellt wurde, jedoch in die Handbücher von Beilstein und Richter nicht Eingang gefunden hat, wurde auf folgendem Wege erhalten:

p-Nitro-*o*-toluidin wurde in der Siedehitze diazotirt und dann noch eine halbe Stunde gekocht. Das sich ausscheidende Gemisch von Nitrokresol und Nitroindazol wurde direct mit Jodmethyl und Kalium methylirt, worauf nach Zugabe von etwas Alkali durch Wasserdampfdestillation der Nitrokresolmethyläther sofort rein erhalten wurde. Er ist in Aether, Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich und weist nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn den Schmp. 73° auf, während Noelting 74° angiebt.

0.2067 g Sbst.: 15.2 ccm N (19°, 749 mm). — 0.1552 g Sbst. (nach Zeisel): 0.2157 g AgJ.

$C_8H_9O_3N$. Ber. N 8.38, OCH_3 18.50.
Gef. » 8.51, » 18.34.

Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure bleibt die Substanz unverändert. Bei der Nitrirung mit Salpeterschwefelsäure dagegen ergiebt sich sofort ein Trinitroderivat, und zwar in fast quantitativer Ausbeute, wenn die Temperatur von 50—60° nicht überschritten wird. Das Rohproduct wurde zur Entfernung geringer Mengen des verseiften Körpers mit Kalilauge gewaschen und bildete bereits nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol lange, weisse Nadeln vom richtigen Schmelzpunkte 111—112°. Es ist in verdünntem Alkohol und verdünnter Essigsäure in der Hitze leicht, in der Kälte aber wenig löslich. Beim Erhitzen mit Lauge spaltet es salpetrige Säure ab.

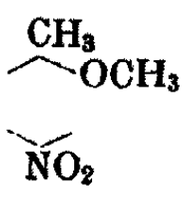
0.3412 g Sbst.: 47.7 ccm N (18°, 757 mm). — 0.2196 g Sbst. (nach Zeisel): 0.1966 g AgJ. — 0.1937 g Sbst. (nach Zeisel): 0.1796 g AgJ.

$C_8H_7O_7N_3$. Ber. N 16.39, OCH_3 12.07.
Gef. » 16.40, » 11.91, 12.24.

---

[1]) Ann. d. Chem. **215**, 90 [1882]. [2]) Diese Berichte **23**, 3638 [1890].

Dieser Trinitrokörper ist der Methyläther des von Noelting dargestellten Trinitro-*o*-kresols, was dadurch bewiesen wurde, dass das bei der Nitrirung von *p*-Nitro-*o*-kresol entstehende Trinitrokresol[1]) durch Behandeln seines Silbersalzes mit Jodmethyl in denselben Aether übergeführt wurde, wie er bei der Nitrirung von *p*-Nitro-*o*-kresolmethyläther entstand. Die Methoxylgruppe orientirt also auch hier im gleichen Sinne wie die Hydroxylgruppe, und ferner müssen, da unserem Ausgangskörper die Constitution



zukommt, von den drei Nitrogruppen des entstehenden Trinitrokresolmethyläthers mindestens zwei zu einander in Orthostellung stehen.

Aus den beiden vorgeführten Fällen nahezu quantitativer Bildung von *o*-Dinitrokörpern geht hervor, dass die dirigirende Wirkung des Phenolhydroxyls durch Aetherification nicht verändert wird, und dass Phenolhydroxyl auch in alkylirtem Zustande stärker dirigirend wirkt als die Nitrogruppe.

Wien. I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

344. E. Noelting, A. Braun und G. Thesmar: Ueber Nitro- und Brom-Derivate der Xylidine.

(Eingegangen am 27. Juni 1901.)

Die Nitrirung der beiden Orthoxylidine wurde im Jahre 1891 von Noelting und Stoecklin[2]) beschrieben. Aus jedem Xylidin wurden zwei Nitroderivate erhalten, welche der Para- bezw. Ortho-Reihe im Falle des *vic.*-Orthoxylidins, der Ortho- bezw. Meta-Reihe im Falle des *as*-Orthoxylidins angehörten. Die Versuche waren damals mit nur sehr kleinen Mengen Material ausgeführt worden. Vor einiger Zeit sollten die Derivate des *vic.*-Orthoxylidins in Bezug auf ihre Ueberführbarkeit in Indazole untersucht werden. Hierzu waren grössere Mengen derselben nothwendig. Es stellte sich nun heraus, dass bei der Nitrirung nicht nur zwei, sondern alle drei theoretisch möglichen Isomeren entstehen. Anschliessend hieran wurde auch die Nitrirung des *as*-Orthoxylidins in grösserem Maassstabe wiederholt,

[1]) Diese Berichte 17, 270 [1884].

[2]) Diese Berichte 24, 567 [1891], Beilstein Handbuch, III. Aufl. Bd. II, S. 540 und 541.

und auch hier wurden alle drei theoretisch möglichen Isomeren erhalten.

Die genaue Beschreibung der Versuche folgt bei. Unter Berücksichtigung der jetzt erhaltenen Resultate sind also die älteren Angaben von Noelting und Stoecklin[1]) zu ergänzen bezw. zu berichtigen.

Auch die Bromderivate der Metaxylidine sind einer näheren Untersuchung unterzogen worden.

Die Arbeiten über Indazolbildung sollen später im Zusammenhang mitgetheilt werden. Es möge immerhin aber jetzt schon erwähnt werden, dass alle drei Nitroderivate des *vic.*-Orthoxylidins Indazole liefern, dass aber die Darstellung derselben aus keinem der Bromxylidine gelang. Aus nitrirten Bromxylidinen sind jedoch wieder Indazole und zwar meist mit sehr guter Ausbeute erhältlich.

Mononitroverbindungen des vic.-o-Xylidins.

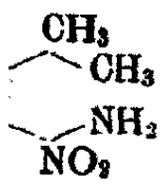
a) Nitrirung des *vic.*-Acet-*o*-Xylids.

8 g bei 134° schmelzendes Acet-*o*-Xylid werden in 90 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und ein Gemisch von 4.5 g 63-procentiger Salpetersäure und 40 g Schwefelsäure hinzutropfen gelassen, wobei man die Operation so leitet, dass die Temperatur unter 0° bleibt Beim Giessen auf Eis scheiden sich die Nitro-acet-*o*-xylide als weisse, schmierige Masse ab, welche jedoch bald erstarrt. Dieselbe besteht aus einem Gemisch von Nitroacetxyliden. Zur Trennung wird das Product durch Kochen mit Salzsäure verseift, in Wasser gegossen und die Flüssigkeit unter Zusatz von Eis neutralisirt. Man filtrirt. Nachdem eine Reihe von Versuchen, die isomeren Nitroxylidine durch Krystallisation oder an Hand der Basicität zu trennen, misslungen waren, versuchten wir folgende Methode, welche denn auch zum Ziele führte.

Das Product der Nitrirung von 30 g Acetxylid wird ohne vorheriges Verseifen in ½ L eines Gemisches von gleichen Theilen concentrirter Salzsäure und Wasser eingetragen und damit aufgekocht. Nach etwa 10 Minuten leitet man Wasserdampf ein. Es geht nach und nach ein orangefarbenes Product über. Man filtrirt das Destillat und extrahirt das Filtrat mit einer geeigneten Menge Benzol und wiederholt dies beständig mit derselben Menge Benzol, bis dieselbe augenscheinlich gesättigt ist. Im Verlaufe einiger Tage, während welcher Zeit man täglich einige Cubiccentimeter concentrirter Salzsäure zum Destillationsrückstand hinzufügt, erhält man so ca. 9 g eines orangefarbenen Productes, welches sich durch seine Reactionen als das *o*-Nitroderivat ausweist. 0.5 g desselben werden mit Zinnchlorür und

[1]) Siehe Note 2, S. 2242.

Salzsäure reducirt und, nach dem Verdünnen, das Zinn mit Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt. Man filtrirt und wäscht aus; Filtrat und Waschwässer werden zur Trockne verdampft und das resultirende Product in Eisessig gelöst; beim Kochen mit 1 Mol.-Gew. Phenanthrenchinon, während 4 Stunden, und nachherigem Eingiessen in Wasser erhält man ein leicht gelbes Product, das, getrocknet und in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, die charakteristische Azinreaction der *o*-Diamine zeigt. (Das Azin, einmal aus Eisessig krystallisirt, bildet schöne, gelbliche Nadeln.) Das Filtrat wird zur Verjagung der Essigsäure zur Trockne verdampft. Es hinterbleibt ganz wenig einer grauen Substanz. Man fügt etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu und filtrirt von dem ungelösten Azinrest ab. Eine Probe des Filtrates, mit Natriumnitrit versetzt, giebt keine Reaction, was auf die Abwesenheit von *m*-Diamin schliessen lässt. Eine andere Probe wird mit etwas Anilin und Eisenchlorid versetzt und erhitzt; es bildet sich kein Farbstoff, also enthält die Lösung auch kein *p*-Diamin, d. h. das zur Reduction verwendete Product war das *o*-Nitro-Derivat,



(Schmp. 118—119°).

Das 4-Nitro-3-amido-1.2-xylol krystallisirt aus Alkohol in ziegelrothen, rautenförmigen Tafeln und schmilzt constant bei 118—119°. Es ist wenig löslich in Wasser, ziemlich löslich dagegen in Alkohol und Benzol. Die Anwesenheit einer Nitrogruppe in *o*-Stellung zur Amidogruppe übt einen stark abstumpfenden Einfluss auf die Basicität dieser Letzteren aus. In der That löst sich der Körper — sogar in der Siedehitze — nur in sehr starker Salzsäure auf, und das so gebildete salzsaure Salz wird bei Zusatz von Wasser unter Wiederausscheidung der Base dissociirt. Diese für das *o*-Nitroderivat charakteristische Eigenschaft ermöglicht dessen Trennung von seinem Isomeren durch Destillation mittels Wasserdampfes.

0.1500 g Sbst.: 0.0840 g H_2O, 0.3192 g CO_2. — 0.1973 g Sbst.: 29.2 ccm N (20°, 747 mm).

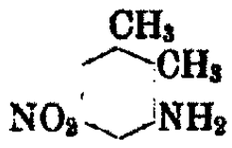
$C_9H_{10}O_2N_2$. Ber. C 57.83, H 6.02, N 16.86.
Gef. » 58.03, » 6.22, » 16.63.

Macht man nun den Destillationsrückstand mit Ammoniak alkalisch und destillirt wieder mit Wasserdampf, so erhält man gelbe Nädelchen, deren Reductionsproduct sich auf Zusatz von Natriumnitrit bräunt; das so gebildete Product färbt tannirte Baumwolle braun.

Wir haben es hier also mit dem *m*-Nitro-*o*-xylidin zu thun. Im Verlaufe einiger Tage erhält man 4 g dieser Nadeln, welche durch mehrmalige Krystallisation aus Alkohol das reine *m*-Derivat liefern.

Das

5-Nitro-3-amido-1.2-xylol,



(Schmp. 111—112°),

krystallisirt aus Alkohol in schönen, hellgelben Nadeln, die bei 111—112° schmelzen. Es löst sich leichter in Wasser und Alkohol und hat bedeutend stärker basische Eigenschaften, wie das isomere *o*-Derivat.

0.2070 g Sbst.: 0.4396 g CO_2, 0.1172 g H_2O. — 0.2071 g Sbst.: 30.8 ccm N (16°, 739 mm).

$C_8H_{10}O_2N_2$. Ber. C 57.83, H 6.02, N 16.86.
Gef. » 57.91, » 6.28, » 16.85.

Der Destillationsrückstand besteht aus einem braunen Oele, das in der Kälte erstarrt und beim Umkrystallisiren aus Alkohol braungelbe Warzen vom Schmp. 114° liefert. Dieses letztere Product charakterisirt sich als das *p*-Nitroderivat. 0.2 g desselben werden mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, und das vom Zinn befreite und getrocknete Diamin mit Phenanthrenchinon in Eisessig erhitzt; nach einer halben Stunde erhält man eine tiefviolette Lösung, welche beim Verdünnen einen gelben, in Natriumbisulfit vollständig löslichen Niederschlag giebt, der also Phenanthrenchinon ist, d. h. das Product enthält kein *o*-Diamin; mit dem Filtrate können seiner dunklen Farbe wegen kaum noch Reactionen angestellt werden. Daher wird es mit Kaliumbichromat behandelt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen; es geht eine gelbe Lösung über, aus der das Chinon mit Aether extrahirt wird. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleiben Essigsäure und schöne, gelbe Nädelchen, die durch den Geruch sich als Chinon ausweisen. Werden 0.2 g desselben Productes wie eben reducirt, so giebt das noch stark schwefelwasserstoffhaltige Filtrat mit Eisenchlorid schon in der Kälte eine tief rothviolette Färbung (Thiazinreaction). Ein anderer Theil des stark eingedampften, von Schwefelwasserstoff befreiten Filtrates giebt, mit salzsaurem Anilin, Eisenchlorid oder Kaliumbichromat erhitzt, eine charakteristische Safraninreaction. Ohne Zusatz von salzsaurem Anilin erhält man bei der gleichen Reaction keine Färbung, was die Abwesenheit von *m*-Diamin beweist, welches mit dem *p*-Diamin reagiren müsste.

Das

6-Nitro-3-amido-1.2-xylol,

(Schmp. 114°),

bildet aus Alkohol braungelbe Prismen vom Schmp. 114°. Wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol.

0.2362 g Sbst.: 0.1368 g CO_2, 0.5000 g H_2O. — 0.2311 g Sbst.: 35.9 ccm N (24°, 746 mm).

$C_8H_{10}O_2N_2$. Ber. C 57.83, H 6.02, N 16.86.
Gef. » 57.72, » 6.43, » 17.08.

Die Nitrirung des *vic.*-Acet-*o*-Xylides liefert also, neben ca. 30 pCt. *o*- und ca. 13 pCt. *m*-, etwa 55 pCt. *p*-Nitroderivat.

b) Nitrirung des *vic.*-*o*-Xylidins.

Aehnlich wie bei der eben besprochenen Methode wurde auch hier nach erfolgter Nitrirung des *o*-Xylidins in schwefelsaurer Lösung die Trennung der 3 isomeren Nitroderivate durch fractionirte Destillation mit Wasserdampf bewerkstelligt. Dieses Verfahren giebt zwar befriedigende Resultate, indem alle 3 Derivate vollständig rein und mit guter Ausbeute erhalten werden, es nimmt aber in Folge der schweren Flüchtigkeit der in Frage kommenden Körper lange Zeit in Anspruch (ca. 4 Wochen für 44 g Xylidin als Ausgangsproduct). Eine Reihe von Versuchen führte uns zu nachstehender Methode, welche eine ebenso rasche, wie vollständige Trennung der 3 Isomeren ermöglicht.

34 g *vic.*-*o*-Xylidinsulfat werden in 480 g concentrirter Schwefelsäure (20 Theile, behufs Vermehrung der zu schwachen Ausbeute an *m*-Nitroderivat) gelöst und mit einem Gemisch von 20 g Salpetersäure von 65 pCt. und 80 g concentrirter Schwefelsäure nitrirt. Die Temperatur darf hierbei — 10° nicht übersteigen. Man giesst unter Umrühren auf 600 g zerstossenes Eis und erhält einen hellgelben Niederschlag, der sich durch die Reactionen seines Reductionsproductes als das Sulfat von beinahe reinem *m*-Nitro-*o*-Xylidin ausweist. Man filtrirt ab, setzt die Base mittels Ammoniak in Freiheit und erhält durch zweimalige Krystallisation derselben aus Alkohol das vollständig reine 5-Nitro-3-amido-1.2-xylol vom Schmp. 111—112°.

Das Filtrat des Sulfatniederschlages wird nunmehr unter Abkühlung mit 1½ Vol. Wasser verdünnt. Es scheidet sich ein orangefarbener Niederschlag von nahezu reinem *o*-Nitroderivat aus. Derselbe wird abfiltrirt und behufs Entfernung von etwa vorhandenen Spuren *m*- oder *p*-Derivat während einer Stunde mit mässig verdünnter Salzsäure (1 : 2) digerirt. Man filtrirt und erhält durch einmalige Krystallisation aus Alkohol das vollständig reine *o*-Nitro-*o*-Xylidin vom Schmp. 118—119°.

Das Filtrat des orangefarbenen Niederschlages wird nun vorsichtig mit Ammoniak übersättigt. Der gefällte braune Körper besteht fast lediglich aus *p*-Nitroderivat und liefert dieses Letztere nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in ganz reiner Form.

Die Ausbeute an jedem der 3 Isomeren betrug in diesem Falle:

o-Nitro-*o*-xylidin 25 pCt.
m-Nitro-*o*-xylidin 45 »
p-Nitro-*o*-xylidin 30 »

während sie sich bei Anwendung von nur 10 Theilen Schwefelsäure belief auf:

o-Nitro-*o*-xylidin 25 pCt.
m-Nitro *o*-xylidin 33 »
p-Nitro-*o*-xylidin 42 »

Der gleiche Versuch wurde auch mit 30 Theilen Schwefelsäure wiederholt, wobei die Ausbeute an *m*-Verbindung auf 58 pCt. stieg, während diejenige an *o*-Derivat blos 15 pCt. erreichte.

Zur besseren Charakterisirung der Basen wurden dieselben in die Acetyl- und die Benzoyl-Derivate übergeführt.

Die Acetylderivate wurden erhalten durch Kochen mit Eisessig und Acetanhydrid während einer halben Stunde und Giessen in Wasser.

Das 4-Nitro-3-Acetylamido-1.2-xylol schmilzt bei 160° und bildet, aus Alkohol krystallisirt, weisse Nadeln.

0.1353 g Sbst.: 16.1 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{10}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 13.46. Gef. N 13.29.

Das 5-Nitro-3-acetylamido-1.2-xylol bildet, aus Alkohol krystallisirt, weisse Nadeln vom Schmp. 230—231°.

0.1181 g Sbst.: 14.6 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{10}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 13.46. Gef. N 13.71.

Das 6-Nitro-3-acetylamido-1.2-xylol bildet, aus Alkohol krystallisirt, schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 149—150°.

0.1968 g Sbst.: 24 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{10}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 13.46. Gef. N 13.53.

Die Benzoylderivate wurden dargestellt durch $^1/_2$-stündiges Digeriren von je 3 g der Basen in Benzollösung mit der berechneten Menge Benzoylchlorid. Sie sind sämmtlich in Alkohol ziemlich schwer löslich.

Das 4-Nitro-3-benzoylamido-1.2-xylol bildet weisse Krystalle vom Schmp. 177—178°.

0.1485 g Sbst.: 13.7 ccm N (20.5°, 750 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.38.

Das 5-Nitro-3-benzoylamido-1.2-xylol ist ebenfalls weiss und schmilzt bei 227—228°.

0.1387 g Sbst.: 12.8 ccm N (23°, 752 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.29.

Das 6-Nitro-3-benzoylamido-1.2-xylol bildet gelbliche Krystalle vom Schmp. 208—209°.

0.1883 g Sbst.: 17.7 ccm N (22.5°, 748 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.44.

Beide *p*-Derivate sind also gelblich.

Mononitroverbindungen des as.-o-Xylidins.

Da uns ein unter den gewöhnlichen Nitrirungsbedingungen ausgeführter Vorversuch besonders hier auf die spärliche Bildung von *m*-Nitroderivat aufmerksam gemacht hatte, so hielten wir es für angezeigt, die Ausbeute an demselben durch Anwendung von 30 Theilen Schwefelsäure und durch Nitrirung bei möglichst niedriger Temperatur zu vermehren.

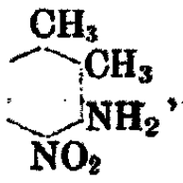
24 g *as.-o*-Xylidin vom Schmp. 51° werden gepulvert und in 680 g concentrirter Schwefelsäure gelöst. Diese Lösung wird bei — 15° mit einem Gemisch von 20 g 64-procentiger Salpetersäure und 80 g concentrirter Schwefelsäure nitrirt. Nach beendigter Reaction giesst man unter Umrühren in 1000 g zerstossenes Eis und fügt zur erhaltenen Lösung noch 3500 ccm kaltes Wasser. Der gebildete braunrothe Niederschlag wird abfiltrirt. Er wiegt:

1. 12.5 g.

Durch vorsichtiges Hinzufügen von Ammoniak erhält man noch die Fractionen:

2. von 2.0 g
und 3. » 1.2 ».

Diese drei Fractionen von zusammen 15.7 g enthalten eine und dieselbe Nitroverbindung. Nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol liefern sie in der That einen in braunrothen Nadeln sich abscheidenden Körper vom Schmp. 139—140°. Das durch Reduction mittels Zinnsalz daraus hergestellte Diamin zeigt alle charakteristischen Reactionen der *o*-Diamine. Es bildet kleine, weisse Krystalle vom Schmp. 125—126°, die aber nicht identisch sind mit dem aus 4-Nitro-3-amido-1.2-xylol,

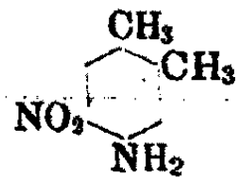


, Schmp. 118—119°,

gewonnenen Xylylendiamin, welch letzteres schon bei 89° schmilzt.

Dem fraglichen braunrothen Körper kann also nur die symmetrische Constitution zukommen.

Das 5-Nitro-4-amido-1.2-xylol,



, Schmp. 139—140°,

krystallisirt aus Alkohol in braunrothen Prismen vom Schmp. 139—140°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer dagegen in Wasser, und besitzt nur sehr schwach basische Eigenschaften, sodass seine Salze bereits durch Wasser zersetzt werden.

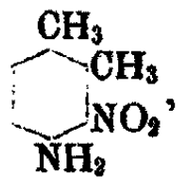
0.1735 g Sbst.: 0.3670 g CO_2, 0.0954 g H_2O. — 0.2216 g Subst.: 33.5 ccm N (19°, 742 mm).

$C_8H_{10}N_2O_2$. Ber. C 57.83, H 6.02, N 16.86.
Gef. » 57.69, » 6.11, » 16.96.

Das Filtrat der Fraction 3 scheidet auf weiteren Zusatz von Ammoniak nur noch einen schmierigen, nicht krystallisirbaren Körper aus. Man übersättigt daher mit Ammoniak und destillirt mit Wasserdampf. Es geht sogleich ein hellrothes Oel über, das nach dem Abkühlen erstarrt. Man setzt die Operation so lange fort, bis das Destillat vollkommen klar und frei von Oeltröpfchen ist (d. h. ca. 3–4 Stunden), und filtrirt den erhaltenen Körper, welcher

4. 7.5 g wiegt.

Er zeigt durch sein Reductionsproduct alle charakteristischen Reactionen der *o*-Derivate und liefert nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol das vollständig reine

3-Nitro-4-amido-1.2-xylol,  , Schmp. 65—66°,

in Form von schönen, scharlachrothen Prismen, die bei 65—66° schmelzen. Das Product ist sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol und löst sich auch in beachtenswerthen Mengen in Wasser. Es besitzt bedeutend stärker ausgeprägte basische Eigenschaften wie das *sym.-o*-Nitroderivat. Indessen zersetzen sich seine Salze ebenfalls unter der Einwirkung von Wasserdämpfen, mit denen der Körper leicht flüchtig ist.

0.2303 g Sbst.: 0.4896 g CO_2, 0.1307 g H_2O. — 0.1906 g Sbst.: 28.4 ccm N (21°, 755 mm.)

$C_8H_{10}N_2O_2$. Ber. C 57.83, H 6.02, N 16.86.
Gef. » 57.98, » 6.30, » 16.85.

Das Filtrat der Fraction 4 (ca. 2 L) ist stark gelb gefärbt und wird daher mit Benzol extrahirt. Das nach dem Verdampfen des Benzols zurückbleibende rothe Oel besteht aus einem Gemenge von *vic*-*o*- und -*m*-Nitroderivat. Man trennt durch Destillation mit Wasserdampf in salzsaurer Lösung. Es gehen

5. ca. 3 g

eines hauptsächlich aus *o*-Nitroderivat bestehenden, in der Kälte erstarrenden Oeles über. Nach einer Stunde unterbricht man die Operation und übersättigt die zurückgebliebene Flüssigkeit mit Ammoniak; dieselbe scheidet beim Abkühlen goldgelbe, glänzende Blättchen aus, die

6. 1 g wiegen.

Der Destillationsrückstand der Fraction 3 kann nunmehr nach Entfernung der *vic.-o*-Nitroverbindung mittels Wasserdampfes nur noch das *m*-Nitroderivat nebst einigen Verunreinigungen enthalten. Man filtrirt, extrahirt das stark gefärbte Filtrat mit Benzol und den festen Rückstand mit Salzsäure. Durch Abdampfen der Benzollösung erhält man noch

7. 0.4 g,

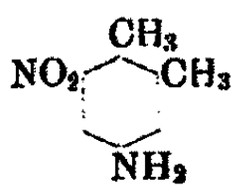
und durch Fällen der salzsauren Lösung mit Ammoniak noch

8. 3 g

desselben gelben Productes.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand wiegt 2 g.

Die Fractionen 6—8 werden vereinigt und liefern nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol das reine

6-Nitro-4-amido-1.2-xylol,  , Schmp. 74—75°,

in Form von langen, glänzenden, orangefarbenen Blättchen, die bei 74—75° schmelzen. Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, und in nicht unbeträchtlichen Mengen auch in Wasser. Er ist viel schwieriger mit Wasserdämpfen flüchtig als seine beiden Isomeren. Das durch Reduction daraus dargestellte Diamin schmilzt bei 66—67° und besitzt alle charakteristischen Eigenschaften der *m*-Diamine.

0.2087 g Sbst.: 0.4440 g CO_2, 0.1178 g H_2O. — 0.1782 g Sbst.: 26.8 ccm N (16°, 735 mm).

$C_8H_{10}O_2N_2$. Ber. C 57.83, H 6.02, N 16.86.
Gef. » 58.02, » 6.27, » 16.95.

Im Ganzen wurden also durch Nitration von 24 g *as.-o*-Xylidin erhalten:

sym.-o-Nitroderivat	15.7 g	(Fraction	1—3)
vic.-o- »	10.5 »	(»	4 und 5)
m- »	4.4 »	(»	6—8)
Rückstand	2.0 »		

was einer Ausbeute von 47 pCt. an ersterer, 31 pCt. an zweiter und 13 pCt. an letzterer Verbindung gleichkommt.

Trotz der gewählten, die Bildung von *m*-Derivat in hohem Maasse begünstigenden Nitrirungsbedingungen, hat demnach die Ausbeute an diesem Körper 13 pCt. nicht überschritten.

Zur besseren Charakterisirung der erhaltenen Basen wurden auch hier die Acetyl- und Benzoyl-Derivate dargestellt.

Das 5-Nitro-4-Acetylamido-1.2-xylol bildet, aus Alkohol krystallisirt, kleine, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 107°. In Alkohol in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich.

0.1766 g Sbst.: 20.7 ccm N (15°, 746 mm).

$C_{10}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 13.46. Gef. N 13.47.

Das 3-Nitro-4-Acetylamido-1.2-xylol bildet in Alkohol ziemlich leicht lösliche, weisse Nädelchen, die bei 115—116° schmelzen.

0.1193 g Sbst.: 13.9 ccm N (11°, 736 mm).

$C_{10}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 13.46. Gef. N 13.44.

Das 6-Nitro-4-Acetylamido-1.2-xylol krystallisirt aus Alkohol in weissen Nädelchen vom Schmp. 209—210°.

0.1536 g Sbst.: 17.8 ccm N (11°, 743 mm).

$C_{10}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 13.46. Gef. N 13.50.

Die Benzoylverbindungen wurden dargestellt durch Erhitzen der Base mit 1 Mol. Benzoësäureanhydrid während einiger Minuten auf ca. 150°.

Das 5-Nitro-4-Benzoylamido-1.2-xylol bildet aus Alkohol hellgelbe, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 149—150°.

0.2368 g Sbst.: 21.4 ccm N (11°, 738.5 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.48.

Das 3-Nitro-4-Benzoylamido-1.2-xylol schmilzt bei 199—200° und bildet in Alkohol sehr schwer lösliche, weisse Nädelchen.

0.1328 g Sbst.: 12.2 ccm N (16°, 737.5 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.38.

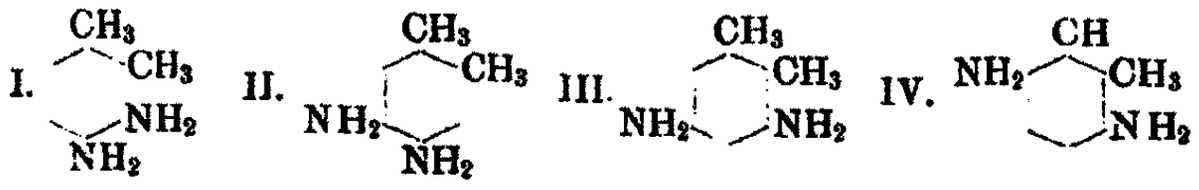
Das 6-Nitro-4-Benzoylamido-1.2-xylol bildet aus Alkohol kleine, weisse Nadeln vom Schmp. 223—224°.

0.1008 g Sbst.: 8.9 ccm N (11°, 749.5 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.38.

o-Xylylendiamine

Durch Reduction der Mononitro-*o*-xylidine mittels Zinn und Salzsäure wurden die 4 isomeren *o*-Xylylendiamine



dargestellt. Dieselben bilden im Allgemeinen weisse, in Nadeln oder Blättchen krystallisirende Körper, welche in reinem und trockenem Zustande sehr beständig sind und beliebige Zeit unverändert aufbewahrt werden können. Sie sind in Alkohol, Benzol und Ligroïn sehr leicht, in Wasser ziemlich leicht löslich.

Das 3.4-Diamido-1.2-xylol (Formel I) wurde dargestellt durch Reduction des 4-Nitro-3-amido-1.2-xylols vom Schmp. 118—119° mit-

tels Zinn und Salzsäure. Es bildet, aus Benzol krystallisirt, weisse Blättchen, die bei 89° schmelzen.

0.1901 g Sbst.: 34.1 ccm N (11°, 735 mm).

$C_8H_{12}N_2$. Ber. N 20.59. Gef. N 20.67.

Das 4.5-Diamido-1.2-xylol (Formel II), durch Reduction des entsprechenden Nitroxylidins erhalten, bildet ebenfalls schöne, weisse Blättchen vom Schmp. 125—126°.

0.1470 g Sbst.: 26.4 ccm N (16°, 744 mm).

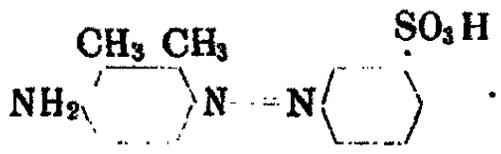
$C_8H_{12}N_2$. Ber. N 20.59. Gef. N 20.49.

Das 3.5-Diamido-1.2-xylol (Formel III), aus 5-Nitro-3-amido-1.2-xylol dargestellt, bildet, aus Alkohol krystallisirt, kleine weisse Nadeln vom Schmp. 66—67°. In trocknem Zustande ist es sehr beständig, in feuchtem Zustande dagegen zersetzt es sich schnell unter Braunfärbung und Schmierenbildung.

0.1955 g Sbst.: 35.5 ccm N (19.5°, 745 mm).

$C_8H_{12}N_2$. Ber. N 20.59. Gef. N 20.41.

Das 3.6-Diamido-1.2-xylol (Formel IV) stellt schwach bräunlich gefärbte Prismen vom Schmp. 116° dar. Mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat erhitzt, entwickelt es einen starken Chinongeruch. Es wurde einerseits durch Reduction des entsprechenden Nitroxylidins, andererseits durch Kuppeln von Diazobenzol-*m*-sulfosäure mit *vic.*-*o*-Xylidin und Spaltung des gebildeten Azokörpers mittels Zinn und Salzsäure dargestellt.



0.1938 g Sbst.: 35 ccm N (15°, 741 mm).

$C_8H_{12}N_2$. Ber. N 20.59. Gef. N 20.61.

Monobromverbindungen des as.-m-Xylidins.

Ein Monobrom-*m*-Xylidin von unbestimmter Constitution erhielt zuerst Geuz[1]) durch directe Bromirung und nachherige Verseifung der Acetverbindung dieser Base. Der so gebildete Körper, welcher bei 96 - 97° schmolz, erwies sich im Verlauf unserer Untersuchungen als identisch mit dem 6-Brom-4-amido-1.3-xylol, dessen Constitution nach nachstehendem Schema ermittelt wurde:

[1]) Diese Berichte 3, 225 [1870].

Darstellung des 6-Brom-4-amido-1.3-xylols.

30 g durch Nitriren von *m*-Xylidin in schwefelsaurer Lösung erhaltenes, bei 123° schmelzendes *sym.*-*m*-Nitro-*m*-xylidin werden in 200 g Wasser und 80 g Schwefelsäure in der Hitze gelöst und dann unter heftigem Schütteln rasch abgekühlt, wobei das Sulfat sich in schneeweissen Blättchen abscheidet. Unterdessen erhitzt man am Rückflusskühler ein Gemisch von 54 g Kupfersulfat, 20 g Kupferspähnen, 90 g Bromkalium, 350 g Wasser und 25 g Schwefelsäure mehrere Stunden hindurch zum Sieden.

Der oben erwähnte Sulfatbrei wird nun durch allmähliches Eintragen einer Lösung von 13 g Natriumnitrit in 20 g Wasser unter Umrühren und Abkühlen diazotirt und die nicht ganz klare Diazolösung in das erkaltete Kupferbromür-Gemisch einfiltrirt; es bildet sich unter schwacher Stickstoffentwickelung ein dicker, rothgelber Niederschlag. Man erwärmt und destillirt das Bromnitro-*m*-xylol mit Wasserdämpfen ab; dasselbe geht in weissen Warzen über. Man erhält ca. 35 g eines bei 56—57° schmelzenden Productes, das also mit dem von Ahrens[1]) erhaltenen Bromnitro-*m*-xylol identisch ist.

0.2368 g Sbst.: 0.1925 g AgBr.

$C_8H_8O_2NBr$. Ber. Br 34.78. Gef. Br 34.59.

25 g dieses Productes werden in Alkohol gelöst und allmählich in eine Lösung von 85 g Zinnchlorür in ebenso viel Salzsäure eingetragen.

Die Reduction vollzieht sich unter schwacher Erwärmung. Man erwärmt auf dem Wasserbade behufs Vervollständigung der Reduction, verdünnt mit Wasser, macht alkalisch und destillirt wieder mit Wasserdampf.

Das 6-Brom-4-amido-1.3-xylol geht in weissen Blättchen über, welche, aus Alkohol krystallisirt, constant bei 99 — 100° schmelzen.

0.2314 g Sbst.: 0.2165 g AgBr.

$C_8H_{10}NBr$. Ber. Br 40.00. Gef. Br 39.80.

Die Acetverbindung, dargestellt durch Erhitzen der Base mit Eisessig und Acetanhydrid, bildet ebenfalls weisse Blättchen, welche bei 168—169° schmelzen.

0.2663 g Sbst.: 13.6 ccm N (11.5°, 752 mm).

$C_{10}H_{12}ONBr$. Ber. N 5.79. Gef. N 6.01.

Durch Erhitzen der Base in alkoholischer Lösung mit der theoretischen Menge *p*-Nitrobenzaldehyd wurde ferner die *p*-Nitrobenzylidenverbindung derselben gewonnen.

$$C_6H_2Br(CH_3)_2.N:CH.C_6H_4.NO_2.$$

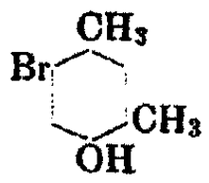
Sie bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 139°.

[1]) Ann. d. Chem. **271**, 17.

0.1713 g Sbst.: 12.5 ccm N (11°, 747.5 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N_2Br$. Ber. N 8.41. Gef. N 8.58.

Das entsprechende **Bromxylenol**,



(Schmp. 72°),

krystallisirt aus Alkohol in fast weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 72°.

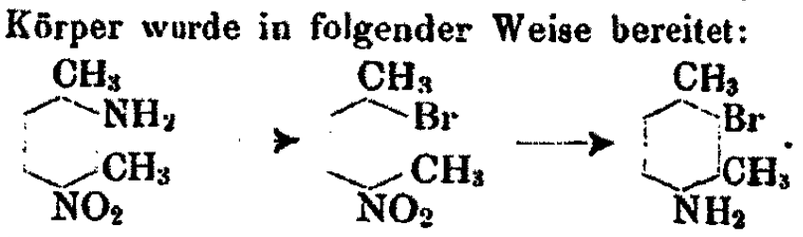
0.2008 g Sbst.: 0.1889 g AgBr.

C_8H_9OBr. Ber. Br 39.80. Gef. Br 40.02.

Die aus Genz'schem Bromxylidin dargestellten entsprechenden Verbindungen ergaben die gleichen Schmelzpunkte, woraus hervorgeht, dass sich beim Bromiren des Acet-*m*-Xylids das eben beschriebene 6-Brom-4-amido-1.3-xylol bildet.

Darstellung des 2-Brom-4-amido-1.3-xylols.

Dieser Körper wurde in folgender Weise bereitet:



20 g fein gepulvertes *vic.*-*m*-Xylidinnitrat werden unter heftigem Umrühren allmählich in 200 g stark abgekühlte concentrirte Schwefelsäure gegeben. Die Temperatur darf hierbei — 10° nicht übersteigen. Man giesst vorsichtig in mit Eis gekühltes Wasser, übersättigt mit Ammoniak und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus verdünntem Alkohol[1]).

9 g des so gewonnenen *vic.*-*m*-Nitro *m*-xylidins, Schmp. 81—82°, werden in 90 g Wasser und 30 g Schwefelsäure gelöst und der beim Abkühlen erhaltene feine Sulfatbrei mit 27.2 ccm $^2/_1$-*n*.-Natriumnitrit diazotirt. Man filtrirt nun die fast klare Diazoflüssigkeit in eine vorher bereitete Kupferbromürlösung aus 20 g Kupfersulfat, 35 g Kaliumbromür, 10 g Kupfer, 6 g Schwefelsäure und 100 g Wasser. Man erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade und destillirt das Nitrobromxylol mit Wasserdampf ab, wobei es in Form weisser Krystallklümpchen übergeht.

Das **2-Brom-4-nitro-1.3-xylol** stellt, aus Alkohol krystallisirt, schöne hellgelbe, durchsichtige, spiessförmige Nadeln dar, welche bei 57—58° schmelzen und von wachsartiger Consistenz sind, sodass sie beim Drücken verfilzen; sie sind leicht knetbar, können aber nicht pulverisirt werden.

0.2786 g Sbst.: 0.2268 g AgBr.

$C_8H_8O_2NBr$. Ber. Br 34.78. Gef. Br 34.64.

[1]) Vergl. Noelting und Stoecklin, diese Berichte 24, 568 [1891].

25g dieses Nitrobromxylols werden behufs Reduction in der nöthigen Menge Alkohol gelöst und in eine Lösung von 90g Zinnchlorür in 90g Salzsäure eingetragen. Nach beendeter Operation wird der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, wobei sich das Zinnchlorür-Doppelsalz der Base in schönen, verfilzten Nadeln abscheidet. Man verdünnt mit Wasser, macht alkalisch und destillirt das *vic.*-Brom-*m*-xylidin mit Wasserdampf über, wobei es als hellgelbes Oel übergeht, das bald zu weissem Nadelklümpchen erstarrt.

Das 2-Brom-4-amido-1.3-xylol krystallisirt aus Alkohol in langen, weissen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 47—48° schmelzen. Es ist in Wasser unlöslich, dagegen sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w.

0.1683 g Sbst.: 0.1591 g AgBr.

$C_8H_{10}NBr$. Ber. Br 40. Gef. Br 40.22.

Das 2-Brom-4-Acetylamido-1.3-xylol bildet kleine, weisse Nadeln, die bei 151—152° schmelzen.

0.1535 g Sbst.: 7.9 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{10}H_{12}ONBr$. Ber. N 5.79. Gef. N 5.83.

Das *p*-Nitrobenzyliden-2-Brom-4-amido-1.3-xylol,

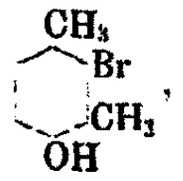
$$C_6H_2Br(CH_3)_2.N{:}C_6H_4.NO_2,$$

bildet kleine, gelbe Nadeln, die bei 182—183° schmelzen und in Alkohol ziemlich schwer löslich sind.

0.1977 g Sbst.: 14.5 ccm N (18°, 743 mm).

$C_{15}H_{13}N_2O_2Br$. Ber. N 8.41. Gef. N 8.28.

Das 2-Brom-1.3-xylenol (4),

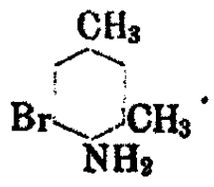


krystallisirt aus Aether in hellgelben Nadeln vom Schmp. 68°.

0.2017 g Sbst.: 0.1872 g BrAg.

C_8H_9OBr. Ber. Br 39.80. Gef. Br 39.49.

Darstellung des 5-Brom-4-Amido-1.3-xylols[1]),



Durch directe Bromirung des *as.*-*m*-Xylidins in Eisessiglösung erhielten wir ein Monobromderivat, welches wir zunächst sowohl seines

[1]) Dieser Körper ist bereits von E. Fischer und A. Windaus, diese Berichte 33, 1971 [1900], beschrieben worden. Seine Constitution wurde von diesen Forschern durch Umwandlung in Mesitylensäure ermittelt. Da jedoch unsere Untersuchungen im März 1899 ausgeführt wurden, so waren uns die erwähnten Arbeiten damals nicht bekannt.

Aussehens, als seines Schmelzpunktes wegen als identisch betrachteten mit dem eben beschriebenen 2-Brom-4-amido-1.3-xylol. Diese Annahme erwies sich indess nach Darstellung der entsprechenden Aceto- und *p*-Nitrobenzylidenverbindungen als irrig, indem hierbei vollständig verschiedene Körper erhalten wurden. Dem vorliegenden Bromxylidin konnte demnach nur noch die Formel der dritten möglichen Isomeren zukommen, was durch die Untersuchungen von E. Fischer und Windaus auch direct bewiesen wird.

Die Bromirung geschah unter folgenden Bedingungen:

12 g *as.-m*-Xylidin werden in 120 g Eisessig gelöst und tropfenweise mit einem Gemisch von 16 g Brom und 24 g Eisessig versetzt. Die Temperatur wird hierbei so tief gehalten, dass der Eisessig gerade noch nicht erstarrt (ca. + 5°). Man lässt einige Zeit stehen, giesst in kaltes Wasser und übersättigt vorsichtig mit Ammoniak. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Das 5-Brom-4-amido-1.3-xylol krystallisirt aus Alkohol in langen, weissen, seidenglänzenden Nadeln, welche denjenigen des 2-Brom-4-amido-1.3-xylols durchaus ähnlich sind und wie diese bei 47—48° schmelzen. In Alkohol, Aether und Benzol ist das Derivat ebenfalls sehr leicht löslich.

0.1693 g Sbst: 0.1576 g AgBr.

$C_8H_{10}NBr$. Ber. Br 40.0. Gef. Br 39.61.

Das 5-Brom-4-Acetylamido-1.3-xylol krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 196—197° schmelzen.

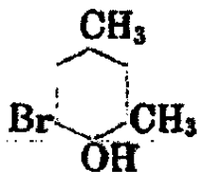
0.2971 g Sbst.: 15.6 ccm N (21°, 741.4 mm).

$C_{10}H_{12}NOBr$. Ber. N 5.79. Gef. N 5.83.

Das *p*-Nitrobenzyliden-5-brom-4-amido-1.3-xylol, $C_6H_3Br(CH_3)_2.N:C_6H_4.NO_2$, bildet aus Alkohol schöne, gelbe Nadeln, welche bei 130° schmelzen. Es ist in Alkohol bedeutend löslicher als die vom *vic.*-Bromxylidin sich ableitende Benzylidenverbindung vom Schmp. 182—183°.

0.1922 g Sbst.: 14.0 ccm N (17°, 740 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N_2Br$. Ber. N 8.41. Gef. N 8.23.

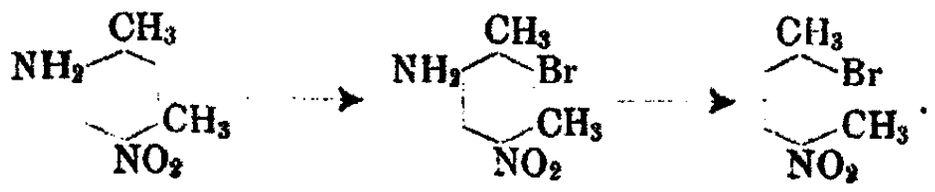
Das 5-Brom-1.3-xylenol (4),  , krystallisirt aus Alkohol in fast weissen Nädelchen vom Schmp. 72°.

0.2008 g Sbst.: 0.1889 g AgBr.

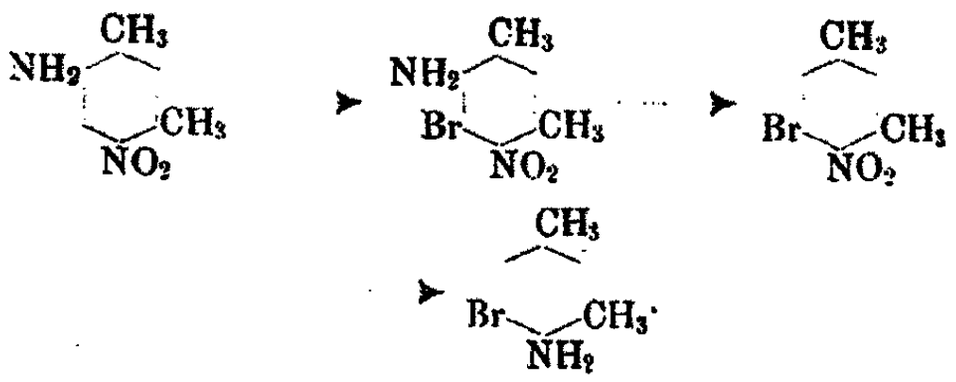
C_8H_9OBr. Ber. Br 39.80. Gef. Br 40.02.

Die Constitution des eben beschriebenen *o*-Brom-*m*-xylidins wurde auf directem Wege nach folgenden zwei Methoden nachgewiesen:

1. Wir gingen vom *m*-Nitro-*m*-xylidin, Schmp. 123°, aus, indem wir annahmen, dass beim Bromiren desselben das Brom in *o*-Stellung zur Nitrogruppe einträte; thäte es das nicht, so müsste man durch Eliminirung der Amidogruppe das oben erwähnte 2-Brom-4-nitro-1.3-xylol vom Schmp. 57—58° erhalten, nach folgendem Schema:



Im anderen Falle bietet dieses Product ein bequemes Mittel zur Darstellung des *o*-Brom-*m*-xylidins, wie dies die folgenden Formeln zur Anschauung bringen:



10 g *m*-Nitro-*m*-xylidin werden in 100 g Eisessig gelöst und unter Umrühren mit einer Lösung von 9.5 g Brom in 50 g Eisessig versetzt. Man giesst nach beendeter Operation in Wasser, filtrirt den ausgeschiedenen gelben Niederschlag ab und krystallisirt aus Alkohol um. Der gebildete Körper, welcher, wie aus Nachstehendem hervorgeht, das 5-Brom-4-Nitro-6-amido-1.3-xylol darstellt, bildet grosse prismatische, gelbe Krystalle, welche bei 66—67° schmelzen.

0.2085 g Sbst.: 0.1609 g AgBr.

$C_8H_9N_2O_2Br$. Ber. Br 32.65. Gef. Br 32.80.

10 g dieses Productes werden in absolutem Alkohol gelöst und 8.2 g concentrirte Schwefelsäure zugegeben. Die so erhaltene Lösung wird mit Eis gekühlt und dann zu dem gebildeten dicken Sulfatbrei eine Lösung von 12 g Aethylnitrit in 20 g absolutem Alkohol zugesetzt. Es löst sich bald Alles auf, und die Lösung färbt sich röthlich. Man erwärmt langsam auf dem Wasserbade; es entwickelt sich reichlich Stickstoff. Nachdem der grösste Theil des Alkohols verjagt ist, verdünnt man mit Wasser und macht alkalisch, wodurch das in kleiner Menge gebildete Phenol bei der nunmehr vorgenommenen Destillation mit Wasserdampf zurückgehalten wird. Das gebildete Bromnitroxylol geht als hellgelbes Oel über, das in der Kälte erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es lange, flache, schwach gelbliche Nadeln, welche constant bei 39—40° schmelzen. Das erhaltene Product ist

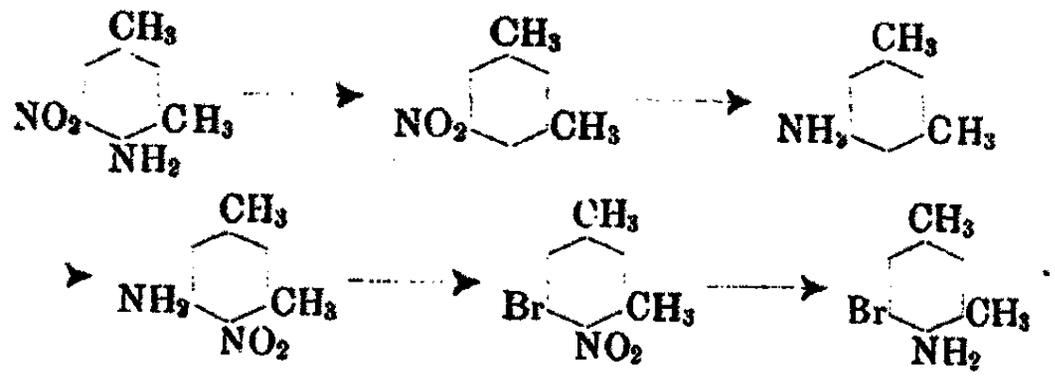
also nicht identisch mit dem *vic.*-Bromnitro-*m*-xylol, Schmp. 57—58°, und stellt demnach das 5-Brom-4-nitro-1.3-xylol dar.

0.1821 g Sbst.: 0.1508 g AgBr.

$C_8H_8O_2NBr$. Ber. Br 34.78. Gef. Br 35.23.

Mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, giebt dieses Nitrobrom-*m*-xylol ein durch Destillation mit Wasserdampf aus der alkalisch gemachten Reductionsflüssigkeit isolirtes, weisses Bromxylidin, welches, aus Alkohol krystallisirt, bei 47—48° schmilzt und weisse Nadeln bildet. Dieses Derivat, welches naturgemäss nur das 5-Brom-4-amido-1.3-xylol sein kann, liefert wie das oben beschriebene, durch directe Bromirung von *m*-Xylidin dargestellte Bromxylidin eine in Alkohol leicht lösliche *p*-Nitrobenzylidenverbindung vom Schmp. 130°, woraus hervorgeht, dass beide Basen identisch sind.

2. Derselbe Körper wurde ferner nach folgendem Schema dargestellt:



Das von Noelting und Forel[1]) seiner Zeit beschriebene *o*-Nitro-*sym.*-*m*-xylidin wird durch Diazotiren und Eintragen in eine Kupferbromür-Lösung nach Sandmeyer in das Bromnitroxylol übergeführt. Man erhält ein halbfestes Product, welches direct mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt wird. Durch Destillation mit Wasserdampf erhält man aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit das 5-Brom-4-amido-1.3-xylol als weisses, bald erstarrendes Oel, welches nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol bei 47—48° schmilzt und eine *p*-Nitrobenzylidenverbindung vom Schmp. 130° liefert. Das durch directes Bromiren von *m*-Xylidin dargestellte Bromxylidin ist also auch mit diesem Producte identisch und somit seine Constitution in unzweifelhafter Weise nachgewiesen.

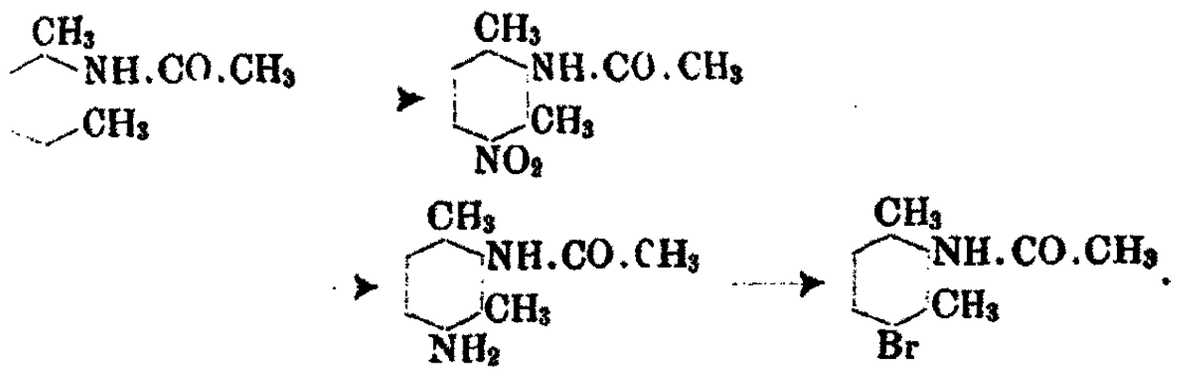
Dass das durch directes Bromiren erhaltene Bromxylidin vom Schmp. 47—48° von dem *vic.*-Bromxylidin, Schmp. 47—48°, verschieden ist, beweist weiter der Umstand, dass ein äquimolekulares Gemenge beider Körper sich beim Zerreiben in einem Achatmörser sofort verflüssigt. Die gebildete, leicht bewegliche Flüssigkeit erstarrt erst beim Eintauchen in eine Kältemischung und schmilzt wieder unregelmässig gegen 10—15°.

[1]) Diese Berichte 18, 2679 [1885].

Monobromverbindungen des vic.-m-Xylidins.

Durch directes Bromiren des *vic.-m*-Xylidins in Eisessiglösung hatten wir ein in langen Nadeln krystallisirendes Bromderivat vom Schmp. 50—51° erhalten, dessen Acetverbindung bei 193—194° schmilzt[1]). Dasselbe ist auch von Fischer und Windaus erhalten worden, aber seine Constitution ist von denselben nicht bestimmt worden.

Um nun die Stellung des Broms in dieser letzteren Verbindung festzustellen, wurde behufs Vergleich mit derselben das acetylirte *m*-Bromderivat in folgender Weise dargestellt:



10 g *vic.*-Acet-*m*-xylid vom Schmp. 176° werden fein gepulvert und unter starkem Umrühren bei — 15° langsam in 50 g rauchende Salpetersäure eingetragen. Man giesst in Wasser, filtrirt und krystallisirt aus Alkohol um. Das erhaltene 4-Nitro-2-acetylamido-1.3-xylol bildet schwach gelbliche Nadeln, die bei 167—168° schmelzen[2]).

2 g dieser Verbindung werden mit 4 g Zinkpulver fein zerrieben und mit einer Lösung von 16 g 50-procentiger Essigsäure in 200 ccm Wasser versetzt. Man erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, filtrirt nach beendeter Reduction und fügt bei + 10° 8.6 ccm $^1/_1$-normaler Natriumnitritlösung hinzu. Man lässt einige Zeit stehen und giesst sodann die Diazolösung in eine vorher bereitete Kupferbromürlösung aus 2.8 g Kupfervitriol, 5.6 g Bromkalium, 2 g Kupferspähnen, 1 g concentrirter Schwefelsäure und 16 g Wasser. Man erwärmt auf dem Wasserbade und filtrirt den erhaltenen Niederschlag ab, welcher aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Das so erhaltene 4-Brom-2-acetylamido-1.3-xylol bildet mikroskopisch kleine, weisse Nadeln, die bei 136° schmelzen, also nicht identisch sind mit dem oben erwähnten Bromacetylderivat vom Schmp. 193—194°. Diese letztere Verbindung leitet sich demnach vom 5-Brom-2-amido-1.3-xylol ab.

0.1662 g Sbst.: 0.1302 g AgBr.

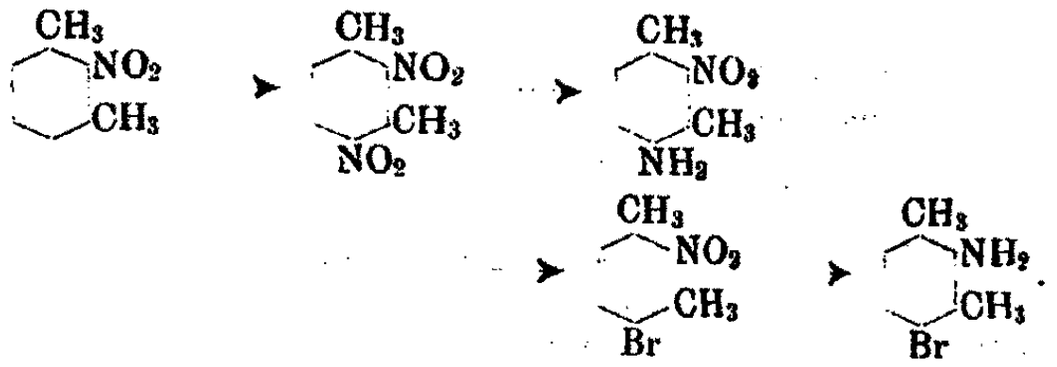
$C_{10}H_{12}ONBr$. Ber. Br 33.06. Gef. Br 33.33.

[1]) Vergl. E. Fischer und A. Windaus, diese Berichte 33, 1974 [1900].

[2]) Noelting und Stoecklin, diese Berichte 24, 568 [1891].

Verschiedene Versuche, das Acetylderivat behufs Darstellung der freien Base zu verseifen, führten zu keinem befriedigenden Resultate.

Das freie Bromxylidin wurde daher in folgender Weise gewonnen:



60 g 2-Nitro-1.3-xylol werden in 320 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und bei ca. + 15° mit einem Gemisch von 40 g concentrirter Salpetersäure und 80 g concentrirter Schwefelsäure nitrirt. Der entstandene Krystallbrei wird kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlen in Wasser gegossen. Man filtrirt und erhält nach einmaliger Umkrystallisation aus Alkohol das vollständig reine 2.4-Dinitro-1.3-xylol in Form von glänzenden, weissen Blättchen, die bei 83—84° schmelzen[1]).

59 g dieses Körpers werden in 300 ccm mit Ammoniakgas gesättigtem Alkohol gelöst und unter Einleiten von Schwefelwasserstoff auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis sich die theoretische Menge Schwefel (29 g) ausgeschieden hat. Die Reaction geht sehr langsam vor sich und dauert etwa 12 Stunden Da das Ammoniak hierbei schnell entweicht, empfiehlt es sich, alle 2 Stunden vom ausgeschiedenen Schwefel zu filtriren, die Hälfte des Alkohols abzudestilliren und durch dieselbe Menge ammoniakalischen Alkohol zu ersetzen. Nach beendigter Reaction wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand in einen Liter verdünnter Salzsäure (1 : 4) gegossen. Man kocht während einiger Minuten, filtrirt vom ungelöst gebliebenen Schwefel und zersetzt das nach dem Erkalten ausgeschiedene salzsaure Nitroxylidin mittels Ammoniak. Das gebildete 2-Nitro-4-amido-1.2-xylol krystallisirt aus Alkohol in langen, goldglänzenden Nadeln, die bei 81—82° schmelzen.

25 g dieses Nitroxylidins werden mit etwas Wasser zu einem möglichst feinen Brei angerührt und mit 500 g Wasser und 80 g concentrirter Schwefelsäure versetzt. Man diazotirt mit 75 ccm $^2/_1$-n. Natriumnitrit und trägt die Diazolösung in eine entsprechend vorbereitete Kupferbromürlösung ein. Man erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade und destillirt das Bromnitroxylol mit Wasserdämpfen über.

[1]) Grevingk, diese Berichte 12, 5422 [1879].

Das 4-Brom-2-nitro-1.3-xylol,

(Schmp. 70—71°),

krystallisirt aus Alkohol in schönen, schwach gelblichen Prismen, die bei 70—71° schmelzen.

0.2370 g Sbst.: 0.1912 g AgBr.

$C_8H_8O_2NBr$. Ber. N 34.34. Gef. N 34.47.

15 g dieses Productes werden behufs Reduction in etwas Alkohol gelöst und in eine Lösung von 50 g Zinnsalz in der gleichen Menge Salzsäure eingetragen. Man erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade und erhält aus der mit Wasser verdünnten und alkalisch gemachten Flüssigkeit durch Destillation mit Wasserdampf ein leichtes, farbloses Oel, welches auch in der Kälte nicht erstarrt. Man extrahirt daher mit Benzol, trocknet und unterwirft das Product der fractionirten Destillation im Vacuum. Nach zweimaliger Destillation erhält man daraus das reine

4-Brom-2-amido-1.3-xylol

in Form einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit, die unter 15 mm Druck bei 146—147° siedet. Beim Eintauchen in eine Kältemischung erstarrt das Product in glänzenden weissen Nadeln, welche constant bei 21.5° schmelzen. Es ist sehr leicht löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln.

0.3079 g Sbst.: 0.2900 g AgBr.

$C_8H_{10}NBr$. Ber. Br 40.0. Gef. Br 40.07.

Durch Acetylirung liefert der Körper das bereits schon oben erwähnte

4-Brom-2-Acetylamido-1.3-xylol

vom Schmp. 136°.

0.0871 g Sbst.: 4.6 ccm N (15°, 744 mm).

$C_{10}H_{12}ONBr$. Ber. N 5.79. Gef. N 6.05.

Das in *para*-Stellung zur Amidogruppe bromirte isomere Derivat wurde, wie bereits oben angedeutet, durch directe Bromirung des *vic.-m*-Xylidins in Eisessiglösung erhalten.

6 g *vic.-m*-Xylidin werden in 80 g Eisessig gelöst und bei +10° mit einer Lösung von 8 g Brom in 30 g Eisessig versetzt. Das Brom entfärbt sich sofort unter Ausscheidung eines dicken, weissen Niederschlags, welcher filtrirt und abgesaugt wird. Dieser Körper, welcher das bromwasserstoffsaure Salz des Bromxylidins darstellt, löst sich in wenig Wasser, scheidet aber bei Zusatz von weiteren Mengen Wasser die freie Base aus.

Man vervollständigt die Fällung durch Zugabe von etwas Ammoniak, filtrirt und krystallisirt das ausgeschiedene Product aus Alkohol um.

Das 5-Brom-2-amido-1.3-xylol[1]) krystallisirt aus Alkohol in langen, feinen, weissen Nadeln, die bei 50—51° schmelzen. Leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Das 5-Brom-2-Acetylamido-1.3-xylol bildet, aus Alkohol krystallisirt, kleine, weisse Nadeln, die bei 193—194° schmelzen.

0.2056 g Sbst.: 10.8 ccm N (14°, 742.5 mm).

$C_{10}H_{12}ONBr$. Ber. N 5.79. Gef. N 6.03.

Bromirt man *vic.* Acetxylid in eisessigsaurer Lösung, so erhält man ein Product, welches die Zusammensetzung des Monobromacetxylides zeigt, sich aber durch seinen unregelmässigen Schmelzpunkt als ein Gemisch charakterisirt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren lässt sich das bei 193—194° schmelzende Acetylderivat leicht rein isoliren; daneben wurde ein anderes gegen 126—130° schmelzendes Derivat erhalten, welches das vicinale, bei 136° schmelzende Bromxylid in noch nicht ganz reiner Form darstellt.

Da es auf dem oben angegebenen Wege leicht rein zu erhalten ist, wurde auf seine Gewinnung hier weiter kein Gewicht gelegt.

Bei 0° bilden sich die beiden Verbindungen in ungefähr gleicher Menge; bei 15° entsteht mehr der nieder schmelzenden Verbindung.

Mülhausen i. E. Chemie-Schule.

345. Eugen Bamberger und Thor Scheutz: Ueber die Oxydation des Benzylamins.

(Eingegangen am 29. Juni 1901.)

Im Anschluss an die (zum Theil noch unveröffentlichten) Untersuchungen[2]) über die Oxydation aromatischer Basen haben wir auch das Verhalten aliphatischer Amine gegenüber dem Caro'schen Reagens studirt und zunächst — nach Erledigung einiger Vorarbeiten[3]) — das Benzylamin in Angriff genommen. Die Oxydation der Fettbasen (Benzylamin, Methylamin, Aethylamin . . .) erfolgt sehr viel langsamer, als die ihrer zunächst entstehenden Oxydationsproducte, daher es meist mit Schwierigkeiten verknüpft ist, letztere in erheblicher Menge festzuhalten. Im Allgemeinen bleibt ein Theil des Amins unver-

[1]) Vergl. E. Fischer u. A. Windaus, diese Berichte 33, 1974 [1900].

[2]) Diese Berichte 31, 1522, 2638 [1898]; 32, 342, 1675, 1882 [1899]; 34, 12 [1901].

[3]) Diese Berichte 33, 1782 [1900]; 34, 2023 [1901].

ändert, während der Rest überwiegend bis zur letzten (oxydationsbeständigen) Stufe abgebaut wird; die Oxydation — einmal eingeleitet — schnurrt gar zu schnell ab. Aus Benzylamin erhielten wir in der Regel neben unangegriffenem Ausgangsmaterial beträchtliche Mengen Benzoësäure; die zwischen beiden liegenden Oxydationsphasen — wenn überhaupt isolirbar — traten der Quantität nach zurück. Da sich dieser Uebelstand besonders bemerkbar macht, wenn es zur Anhäufung von Wasserstoffionen in der Flüssigkeit kommt, so konnten wir ihm durch rechtzeitigen Zusatz von Bicarbonat einigermaassen vorbeugen. Bei der Oxydation des Anilins und seiner Homologen war mit solchen Schwierigkeiten weniger zu kämpfen, denn diese Basen sind sehr viel oxydabler als die der Fettreihe.

Die unter Anwendung der Sulfomonopersäure (Caro's Reagens) isolirten Oxydationsproducte des Benzylamins sind die folgenden:

1) Benzaldoxim, $C_6H_5.CH:NOH$,
2) Benzonitril, $C_6H_5.CN$,
3) Benzamid, $C_6H_5.CO.NH_2$ (?),
4) Benzhydroxamsäure, $C_6H_5.C\begin{matrix}OH\\<\\NOH\end{matrix}$,
5) Phenylnitromethan, $C_6H_5.CH_2.NO_2$,
6) Benzaldehyd, $C_6H_5.CHO$,
7) Benzoësäure, $C_6H_5.COOH$,
8) Phenylnitrolsäure, $C_6H_5.C\begin{matrix}NO_2\\<\\NOH\end{matrix}$ (?)

Ausserdem wurden in winzigen Mengen aufgefunden: eine farblose, in Mineralsäuren mit gelber Farbe lösliche Base und drei neutrale Körper von den Schmelzpunkten 205°, 100—103° und ca. 100°.

Unter Berücksichtigung des Verhaltens der Aldoxime[1]) gegen Sulfomonopersäure ergiebt sich aus unseren Versuchen folgendes Bild der Benzylamin-Oxydation:

Die erste Phase besteht ohne Zweifel in der Bildung von β-Benzylhydroxylamin, $C_6H_5.CH_2.NH.OH$, welches indess nicht isolirt werden konnte, weil es sich viel zu rasch zum Benzaldoxim weiter oxydirt. Der Uebergang der Hydroxylaminbase in das Oxim ist eine längst bekannte Thatsache. Benzaldoxim wird alsdann in dreierlei Weise umgewandelt; zum Theil anhydrisirt es sich zum Benzonitril, zum Theil nimmt es ein Atom Sauerstoff auf und geht in ein Gemisch von Benzhydroxamsäure und von Iso-Phenylnitromethan über, welch letzteres sich bei der von uns benutzten Versuchsanordnung natürlich zum Phenylnitromethan isomerisirt. Dass Benzaldoxim diese

[1]) Diese Berichte 33, 1782 [1900]; 34, 2023 [1901].

Zustandsänderungen unter der Einwirkung des Caro'schen Reagens thatsächlich erfährt, ist ja durch frühere Versuche[1]) dargethan.

Benzaldehyd entsteht aller Wahrscheinlichkeit nach durch Hydrolyse des Benzaldoxims und giebt Veranlassung zur Bildung von Benzoësäure.

Sollte unter den Oxydationsproducten auch Phenylnitrolsäure, $C_6H_5.C\begin{matrix}NO_2\\NOH\end{matrix}$ vorhanden sein (was wir nicht mit Bestimmtheit zu behaupten wagen), so würde dieselbe wohl als Product der Einwirkung salpetriger Säure auf Iso-Phenylnitromethan zu betrachten sein.

Folgendes Diagramm giebt eine Uebersicht über die verschiedenen Oxydationsphasen und ihre gegenseitigen Beziehungen:

$$C_6H_5.CH_2.NH_2 \longrightarrow (C_6H_5.CH_2.NH.OH)$$

$$\longrightarrow C_6H_5.CH{:}NOH \begin{cases} \longrightarrow C_6H_5.C\begin{matrix}OH\\NOH\end{matrix} \\ \longrightarrow C_6H_5.CH{:}NOOH \longrightarrow C_6H_5.CH_2.NO_2. \end{cases}$$

$$C_6H_5.CN$$

Man erkennt die Verschiedenartigkeit im Oxydationsverlauf bei aromatischen und aliphatischen Aminen; die Divergenz tritt bei der ersten Oxydationsstufe, den Hydroxylaminbasen, auf. Die aromatischen werden zu Nitrosokohlenwasserstoffen, die aliphatischen zu Oximen dehydrirt:

$$C_6H_5.NH_2 \longrightarrow C_6H_5.NH.OH \longrightarrow C_6H_5.NO \longrightarrow C_6H_5.NO_2\ ^2).$$

$$C_6H_5.CH_2.NH_2 \longrightarrow C_6H_5.CH_2.NH.OH$$

$$\longrightarrow C_6H_5.CH{:}NOH \begin{cases} \longrightarrow C_6H_5.CH_2.NO_2 \\ \longrightarrow C_6H_5.C(OH){:}NOH \end{cases}$$

(Bis)-Nitrosobenzyl, $[C_6H_5.CH_2.NO]$, welches als Analogon des aus Anilin mittels Sulfomonopersäure erhältlichen Nitrosobenzols zu erwarten gewesen wäre, konnten wir bei unseren Versuchen nicht auffinden[3]).

---

[1]) Diese Berichte 33, 1782 [1900]; 34, 2023 [1901].

[2]) Ueber diese Oxydationsreihe siehe Bamberger und Tschirner, diese Berichte 31, 1522 [1898]; 32, 342 und 1675 [1899] und ferner Caro, Zeitschr. f. ang. Chem., Sept. 1898.

[3]) Dass sich dasselbe zuerst gebildet, aber vollständig in Benzaldoxim umgelagert hat, ist bei den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen nicht wahrscheinlich. Ueber diese Umlagerung vergl. Behrend und König, Ann. d. Chem. 263, 212. Auch bei der Oxydation des β-Benzylhydroxylamins mit Luft konnte kein Bis-Nitrosobenzyl, sondern statt seiner nur Benzaldoxim isolirt werden; siehe diese Berichte 33, 3193 [1900].

Vermuthlich beruht der erwähnte Unterschied im Ablauf der Oxydation nur auf der Bindungsart des amidirten Kohlenstoffatoms; ist dasselbe tertiär, so entstehen Nitrosokörper:

$$\overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{C}}.NH_2 \longrightarrow \overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{C}}.NH.OH \longrightarrow \overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{C}}.NO,$$

ist es dagegen secundär oder primär, so erhält man (bei Anwendung gewisser Oxydationsmittel) Oxime:

$$\dot{C}H_2.NH_2 \longrightarrow \dot{C}H_2.NH.OH \longrightarrow \dot{C}H{:}NOH,$$

$$\overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{C}}H.NH_2 \longrightarrow \overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{C}}H.NH.OH \longrightarrow \overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{C}}{:}NOH.$$

Ob diese Vermuthung richtig ist, soll durch entsprechende Versuche geprüft werden.

Die von uns beobachtete Oxydation des Benzylamins zum Benzonitril ist die Umkehrung der altbekannten Mendius'schen Reaction:

$$R.CN + 4H = R.CH_2.NH_2.$$

Der Eine von uns (B.) hofft später zeigen zu können, dass die Umwandlung von Benzylamin in Benzaldoxim und Benzhydroxamsäure das erste Beispiel einer allgemein für Aminbasen vom Typus $R.CH_2.NH_2$ gültigen Oxydationsreaction ist:

$$R.CH_2.NH_2 \longrightarrow R.CH_2.NH.OH \longrightarrow R.CH{:}NOH \longrightarrow R.C\begin{matrix}OH\\NOH\end{matrix}.$$

Aus den noch unabgeschlossenen Arbeiten über diesen Gegenstand, welche im hiesigen Laboratorium ausgeführt werden, sei heute nur erwähnt, dass es bereits gelungen ist, Aethylamin zu Acetaldoxim und cethydroxamsäure und ferner Methylamin zu Formhydroxamsäure zu oxydiren.

Experimenteller Theil.

Der Ertrag an den einzelnen Oxydationsproducten ist in hohem Grade von der Versuchsanordnung abhängig; um sämmtliche in genügender Menge isoliren zu können, bedurfte es mehrerer, in Bezug auf Temperatur, Reactionsdauer, Alkalitätsverhältnisse etc. von einander abweichender Versuche.

Versuch I.

800 ccm einer neutral reagirenden, wässrigen Lösung des Caro'schen Reagens, reichlich 5 g activen Sauerstoff enthaltend, wurden mit 15 g Benzylamin versetzt und zunächst eine halbe Stunde auf 40° erwärmt. Da nach dieser Zeit noch keine Benzhydroxamsäure nachzuweisen war, erhitzte man während der folgenden 30 Minuten zunächst auf 70°, um alsdann wieder auf 50° herabzugehen, welche Temperatur noch weitere $^5/_4$ Stunden inne gehalten wurde. Gesammt-

dauer der Oxydation demnach $2^1/_4$ Stunde. Benzhydroxamsäurereaction nicht stark, aber sehr deutlich.

Die erkaltete, mit weissen Krystallflocken und braunschwarzen, offenbar aus dem Schmelzfluss erstarrten Klümpchen durchsetzte Lösung wurde mit etwa 50 ccm ziemlich concentrirter Schwefelsäure vermischt und zunächst vier Mal (Extract I), dann weitere 50 Mal (Extract II) mit Aether ausgeschüttelt. Wässrige Lösung = L.

Phenylnitromethan, Benzaldehyd, Phenylnitrolsäure (?) und Körper unbekannter Natur.

Der Rückstand von Extract I — 7 g einer harten, hellbraunen Krystallmasse — löste sich bis auf winzige Mengen eines durch Filtration entfernbaren Oeles (O) in doppeltnormaler Natronlauge auf. Nachdem die alkalische Flüssigkeit mit Kohlendioxyd gesättigt war, gab sie an Aether bei zehnmaliger Extraction 1.3 g eines braunen Oeles ab, welches (neben Spuren von Benzhydroxamsäure) Phenylnitromethan, etwas Benzaldehyd und wenig Phenylnitrolsäure (?) enthielt; von der wässrigen Lauge A' ist später die Rede. Als man das Oel mit strömendem Wasserdampf behandelte, nahm dieser den grössten Theil (0.9 g) mit sich fort. Dem mittels Aether gesammelten Inhalt des Condensats liessen sich durch Schütteln mit Natriumbisulfitlösung 0.2 g Benzaldehyd entziehen; derselbe wurde mit Soda in Freiheit gesetzt und in Form des Phenylhydrazons (Schmp. 156—157° corr.) identificirt. Der Rest jener 0.9 g ging beim Schütteln mit Aether in diesen über und hinterblieb nach Entfernung des Lösungsmittels als schwach gelbliches Oel (0.5 g), welches sich durch seinen Geruch und durch die typische Konowalow'sche Eisenreaction[1]) als Phenylnitromethan charakterisirte. Zum sicheren Nachweis liess man seine alkalische Lösung in eine eiskalte Diazoniumacetatlösung eintropfen und erhielt sofort die charakteristisch gefärbten Flocken des Phenylnitroformaldehydrazons

$$C_6H_5 . C\begin{matrix}=N_2H . C_6H_5\\ \diagdown NO_2\end{matrix}$$

in fast reinem Zustande. Aus erkaltendem Alkohol krystallisirten sie in orangerothen, flachen, bronzeglänzenden Nadeln, welche durch den constanten Schmelzpunkt von 101.5—102° und durch das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure mit aller Sicherheit identificirt wurden[2]). Die Menge des Hydrazons bürgt für die Reinheit des zu seiner Darstellung verwendeten Phenylnitromethans. Ein Theil des Letzteren wurde überdies durch successive Behandlung mit Aetzlauge und Mineralsäure in das Hantzsch'sche Isophenylnitromethan

[1]) Diese Berichte 28, 1850 [1895]. [2]) Diese Berichte 33, 2051 [1900].

$C_6H_5.CH:NOOH$ übergeführt, das alle vom Entdecker angegebenen Eigenschaften zeigte [1]).

Der nach Entfernung des Phenylnitromethans und des Benzaldehyds hinterbleibende, mit Wasserdampf nicht flüchtige Rückstand wurde durch erschöpfendes Ausäthern gesammelt, in Natronlauge aufgenommen, zur Entfernung etwaiger Beimengungen mit Aether geschüttelt (derselbe nahm fast nichts auf) und nach dem Ansäuern abermals extrahirt. Man erhielt etwa 0.4 g eines schmierigen Oels, welches sich durch Behandlung mit kochendem Barytwasser, Filtration von zähem Harz, Wiederansäuern und Ausschütteln mit Aether in die Form weisser Nädelchen bringen liess, die sich in kaltem Wasser leicht, in heissem spielend auflösen und beim Erkalten in warzenförmig gruppirten Aggregaten auskrystallisiren. Ihre Lösung reagirt stark sauer. Die Eigenschaft der farblosen Krystalle, sich in Aetzlauge oder Barytwasser mit bordeauxrother, beim Ansäuern wieder verschwindender Farbe aufzulösen, ist der Grund, dass wir in ihnen die bisher unbekannte Phenylnitrolsäure $C_6H_5.C\begin{matrix}NO_2\\ \diagdown\!\!\diagup\\ NOH\end{matrix}$ vermuthen. Leider fehlte es zur Analyse an Material.

Die Säure ist offenbar identisch mit einer bei der Oxydation des Benzaldoxims erhaltenen und kürzlich (diese Berichte 34, 2024) erwähnten Substanz.

Das bei der Behandlung des Rückstandes vom Extract I mit Natronlauge zurückbleibende Oel O (s. o.) schied, mit etwas Aether übergossen, einen festen Körper (0.1 g) ab, welcher sich durch Krystallisation aus siedendem Toluol in weisse, bei 205° schmelzende, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether selbst bei Siedetemperatur schwer lösliche Nädelchen verwandeln liess. Ihre Natur zu ermitteln, war wegen Substanzmangel nicht möglich; sie sind sicherlich weder mit Azoxybenzyl [2]) noch mit Benzalbenzhydrazid identisch, deren charakteristische Reactionen ihnen fehlen. Vielleicht liegt das von dem Einen von uns unlängst [3]) beschriebene »Benzaldoximanhydrid« vor?

Das ätherische Filtrat dieses Körpers hinterliess 0.15 g einer schmierigen Masse, welcher mittels Natriumbisulfitlösung 0.05 g reiner Benzaldehyd (als Phenylhydrazon identificirt) entzogen wurden. Neben diesem fanden sich winzige Mengen eines neutralen, leicht mit Dampf flüchtigen Oeles [4]) vor — vielleicht Benzonitril —, denn es entwickelte beim Kochen mit Schwefelsäure deutlich den Geruch der Benzoësäure.

---

[1]) Diese Berichte 29, 699 u. 2251 [1896].

[2]) Diese Berichte 30, 2281 [1897]. [3]) Diese Berichte 33, 3198 [1900].

[4]) und eines mit Dampf nicht oder sehr schwer flüchtigen, an Ligroïn umkrystallisirbaren Körpers.

Dass thatsächlich Benzonitril bei der Oxydation des Benzylamins entsteht, wird im Versuch III dargethan werden.

Die wässrige bicarbonathaltige Lauge A' (s. o.) schied beim Ansäuern mit Schwefelsäure Benzoësäure aus. Ohne vorherige Filtration wurde erschöpfend ausgeäthert. Den Rückstand des Extracts (4.5 g) unterzog man einer systematisch durchgeführten, fractionirten Krystalllisation aus kochendem Wasser. Sämmtliche beim Erkalten erscheinenden Krystallanschüsse erwiesen sich als Benzoësäure, nur die allerletzte Mutterlauge erhielt neben dieser ein wenig der bereits an anderer Stelle erwähnten, farblosen, in Alkalien mit rother Farbe löslichen Säure, in welcher wir Phenylnitrolsäure vermuthen. Sie wurde mittels Wasserdampf von der noch beigemengten Benzoësäure befreit und der rückständigen Flüssigkeit mit Aether entzogen, in welchem sie übrigens nicht sehr leicht löslich ist. Gewicht etwa 0.08 g.

Die eingangs erwähnte, wässrige Lösung L gab, nachdem sie mit überschüssigem Aetznatron versetzt war, an Aether 6.4 g eines Oels ab, aus welchem durch Salzsäure 6.3 g unverändertes Benzylamin entfernt wurden. Die in der Säure nicht löslichen 0.1 g bestanden zum Theil aus Benzaldehyd (mit Wasserdampf abtrennbar), zum Theil aus einem neutralen, aus erkaltendem Wasser in weissen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak entwickelte und vielleicht Benzamid war. Der Schmelzpunkt lag bei 110°, konnte aber wegen Substanzmangel nicht auf Constanz geprüft werden.

Die ätzalkalische, nach Entfernung jener 6.4 g Benzylamin, Benzaldehyd und Benzamid (?) hinterbleibende Flüssigkeit enthielt noch in sehr geringer Menge verschiedene Substanzen, deren Natur unaufgeklärt blieb. Eine von ihnen liess sich der mit Kohlendioxyd gesättigten Lauge durch Aether entziehen; sie löste sich in verdünnter Salzsäure farblos auf und fiel auf Zusatz von Natronlauge als gelbes, allmählich erstarrendes Oel wieder aus.

Benzhydroxamsäure, $C_6H_5.C\begin{matrix}NOH\\OH\end{matrix}$

Alle bisher erwähnten Oxydationsproducte fanden sich im »Extract I« vor; Extract II enthielt insgesammt nur 0.9 g. Er bestand aus Benzoësäure und wenig Benzhydroxamsäure; letztere liess sich aus der ätzalkalischen Lösung, nachdem dieselbe mit Kohlensäure gesättigt war, durch oft wiederholtes Schütteln mit Aether isoliren. Sie wurde in Form des Kupfersalzes und durch die charakteristische Eisenreaction identificirt.

Versuch II.

Ein wenig mehr Benzhydroxamsäure entstand aus Benzylamin, als 9.3 g desselben (1 Mol.) mit 400 ccm einer genau neutralisirten, 2.9 g activen Sauerstoff (reichlich 2 Atome) enthaltenden Lösung von Sulfomonopersäure innerhalb 10 Minuten zum Sieden erhitzt und weitere 10 Minuten unter Rückflusskühlung im Kochen erhalten wurden. Die erkaltete (sich mit Aetzlaugen intensiv gelb färbende) Lösung wurde mit 80 ccm etwa 70 procentiger Schwefelsäure versetzt, erschöpfend ausgeäthert (Extract A), mit viel überschüssigem Natron versetzt, abermals ausgeäthert (Extract B) und schliesslich nach dem Uebersättigen mit Kohlensäure ein drittes Mal ausgeäthert. Der letzte Extract enthielt jene gelb gefärbte, aber in Salzsäure farblos lösliche Base, von welcher bereits die Rede war.

A hinterliess 5.35 g einer braunen, halbfesten, schmierigen Masse. Sie wurde 10 Minuten lang mit 50 ccm anderthalbfach normaler Natronlauge geschüttelt und dann 8 Mal mit Aether ausgezogen, wodurch etwas Benzaldehyd, Benzonitril (?) und ganz wenig Benzaldoxim entfernt wird; letzteres ist so schwach sauer, dass es auch in (sehr verdünnt) alkalischer Lösung als solches enthalten und daher mittels Aether extrahirt werden kann.

Die wässrige Lauge enthielt ausser 3.5 g Benzoësäure ganz wenig Phenylnitrolsäure (?) und vielleicht Spuren von Benzamid, Phenylnitromethan und Benzhydroxamsäure; man entzog beide der zuvor mit Kohlensäure gesättigten Flüssigkeit durch 40-maliges Ausschütteln mit Aether. Der Rückstand des Extracts im Gewicht von 0.6 g wurde mit warmem Wasser übergossen und nach dem Erkalten einige Male mit Benzol durchgeschüttelt, welches das Phenylnitromethan (0.3 g) aufnahm; es wurde wiederum mittels Diazobenzol in die prächtigen Krystalle des Phenylnitroformaldehydrazons $C_6H_5.C\begin{matrix}N_2H.C_6H_5\\NO_2\end{matrix}$ vom Schmp. 101.5—102° verwandelt. Die wässrige, zur Entfernung etwaiger Beimengungen ein Mal ausgeätherte Schicht gab einen Verdunstungsrückstand, welcher sich nach einmaliger Krystallisation aus siedendem Benzol als reine Benzhydroxamsäure (0.2 g) erwies: weisse, glänzende, bei 126° (corr.) schmelzende Nadeln, in jeder Beziehung mit einem Vergleichspräparat identisch; ein Theil wurde überdies in Form des Kupfersalzes, ein anderer als Baryumsalz identificirt; selbstredend wurde auch die charakteristische Eisenreaction constatirt.

Da im Uebrigen keine anderen als bereits im Versuch I erwähnte Körper (Benzaldehyd, Benzonitril) erhalten wurden, so kann von der Beschreibung der Aufarbeitungsweise abgesehen werden. 1 g Benzylamin fand sich unverändert vor.

Versuch III

hatte den Zweck, Benzonitril und vor allem Benzaldoxim sicherer als bei den früheren Operationen unter den Oxydationsproducten des Benzylamins nachzuweisen. Zu dem Ende oxydirte man in der Kälte und zwar in der Weise, dass die Flüssigkeit keine saure Reaction annehmen konnte; dadurch gelang es, den Oxydationsprozess bei der mittleren Phase festzuhalten:

Eine Mischung von 20 g Benzylamin und 860 ccm einer mit Pottasche neutralisirten Lösung von Sulfomonopersäure, welche etwa 6.25 g activen Sauerstoff enthielten, wurde mit 35 g pulverisirtem Kaliumbicarbonat versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur auf der Maschine geschüttelt; ein den Kork des Kolbens durchsetzendes langes Glasrohr ermöglichte den Austritt der sich entwickelnden Gase. Nach 12 Stunden wurde die inzwischen schwach sauer gewordene Flüssigkeit mit weiteren 20 g Bicarbonat vermischt, wiederum geschüttelt und nach abermaligen 12 Stunden nochmals 20 g des Salzes hinzugefügt. Nachdem die Oxydation im Ganzen 60 Stunden lang — grösstentheils auf der Schüttelmaschine — durchgeführt worden, filtrirte man vom Bodensatz »N« ab, neutralisirte das Filtrat und schüttelte es nach Zusatz von 30 ccm 70-prozentiger Schwefelsäure 6 Mal mit Aether durch. Diesen Auszug vereinigte man mit dem bei der Behandlung von »N« im »Soxhlet« erhaltenen; er heisse A.

Die wässrige Lösung wurde 15 Stunden lang im Hagemannschen Apparat mit Aether extrahirt, gab aber an diesen nicht mehr als 0.1 g Benzoësäure und 0.15 g Benzhydroxamsäure ab; beide wurden durch kaltes Benzol getrennt. In der wässrigen Schicht fanden sich 3.7 g unverändertes Benzylamin (aus der alkalisirten Lösung mit Aether extrahirbar) und geringe Mengen amorpher, schlecht definirbarer Substanzen, welche der schliesslich verbleibenden Flüssigkeit entzogen wurden, indem man dieselbe neutralisirte, auf dem Wasserbad zur Trockne eindampfte und den Rückstand mit Alkohol extrahirte.

A hinterliess, vom Lösungsmittel befreit, 16 g. Man nahm dieselben in 150 ccm Aether auf und beseitigte etwa 3 g der Oxydation entgangenes Benzylamin nebst Spuren von Benzaldoxim (?) mittels doppelt-normaler Salzsäure. Nachdem die hinterbleibende Aetherschicht erschöpfend mit zehnprocentiger Natronlauge (Extract S) ausgezogen war, wurde sie eingedampft; sie hinterliess 4 g halbfester, brauner Materie, welche an eine Lösung von Natriumbisulfit 0.2 g Benzaldehyd (als Phenylhydrazon vom Schmp. 156—157° corr. identificirt) abgab. Die übrigen 3.8 g unterwarf man der Dampfdestillation; im Rückstand hinterblieben 1.5 g, während in das Destillat 2 g eines schwach gelben, leichtbeweglichen, intensiv nach Benzonitril riechenden Oeles fgingen, das bei strenger Winterkälte

weisse, zu näherer Untersuchung nicht ausreichende Krystalle abschied. Nachdem dieselben bei niederer Temperatur auf der Saugpumpe entfernt waren, wurde der flüssige Theil nochmals der Dampfdestillation unterzogen und die flüchtigeren Partieen von reinem Benzonitrilgeruch besonders aufgefangen. Sie wurden mit Aether gesammelt und dadurch mit aller Schärfe als Benzonitril charakterisirt, dass sie durch kochende Natronlauge in Ammoniak und reine Benzoësäure (Schmp. 121°) zerlegt wurden. Obwohl nur 0.1—0.2 g isolirt werden konnten, ist nicht zu zweifeln, dass erheblich mehr gebildet worden ist.

Die dampfunflüchtige Partie (1.5 g) — eine halbfeste, braune Masse — liess sich durch siedendes Wasser in zwei Substanzen zerlegen; die darin lösliche krystallisirte beim Erkalten in prächtigen weissen, flachen Nadeln vom constanten Schmp. 100—103° (0.15 g); sie wird von Alkohol und Benzol sehr leicht, von kochendem Wasser ziemlich schwierig, von kaltem sehr wenig aufgenommen.

Der beim Auskochen mit Wasser hinterbleibende Rückstand konnte nur dadurch zur Krystallisation gebracht werden, dass er in kochender Ligroïnlösung längere Zeit mit Thierkohle behandelt wurde; er schied sich dann bei langsamem Abkühlen in sehr schönen, rautenförmigen, an der Wandung festhaftenden, bei etwa 100° schmelzenden Krystallplatten (sehr wenig) ab, während sich das reichlich beigemengte braune, zähe Harz am Boden des Krystallisirgefässes ansammelte und leicht zu entfernen war.

Der Natronextract S hatte Benzaldoxim und Benzoësäure aufgenommen. Das

Bentaldoxim

wurde aus der zuvor mit Kohlendioxyd gesättigten Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt (4 g) und durch Dampfdestillation gereinigt[1]). Unter einem Druck von 13 mm destillirt, ging es vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 125—127° über (3.2 g) genau wie ein Controllpräparat im gleichen Siedegefäss.

0.1680 g Sbst.: 0.4272 g CO_2, 0.092 g H_2O.

C_7H_7ON. Ber. C 69.42, H 5.79.
Gef. » 69.35 » 6.08.

Zum Zwecke weiterer Identificirung wurde ein Theil des destillirten Oeles durch heisse verdünnte Schwefelsäure in Benzaldehyd und Hydroxylamin zerlegt, während ein anderer mittels Salzsäuregas in ätherischer Lösung in das raumisomere Benzaldoxim

[1]) Das dem Condensat entzogene Oel mag neben Benzaldoxim Spuren von Phenylnitromethan enthalten haben, denn es gab die Konowalow'sche Reaction der Nitroparaffine in äusserst schwacher Weise.

umgelagert wurde; dasselbe zeigte den constanten Schmelzpunkt von 130° (corr.) und erwies sich mit einem Vergleichspräparat identisch.

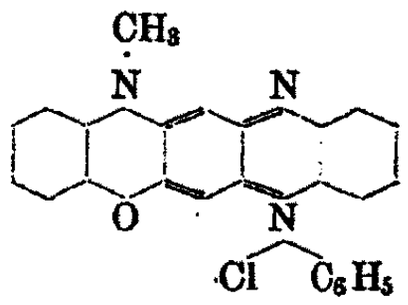
Der vom Benzaldoxim befreite Extract S ergab, mit Schwefelsäure übersäuert und ausgeäthert, 2.8 g Benzoësäure.

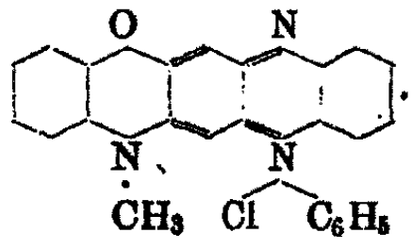
Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

346. Emil Diepolder: Ueber die Base aus *N*-Methyltriphenoxazinphenylazoniumsalzen (*N*-Methyltriphenazinoxazincarbazol).

(Eingegangen am 4. Juli 1901.)

Vor einiger Zeit[1]) wurde gezeigt, dass aus *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon und *o*-Aminodiphenylaminchlorhydrat ein Azoniumsalz entsteht, welchem eine der beiden folgenden Formeln zu geben war:

I. 

II. 

Es wurde gefunden, dass man mit besserer Ausbeute das Nitrat gewinnt; die Arbeitsweise war folgende: 5 g *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon und 5 g *o*-Aminodiphenylaminchlorhydrat wurden mit 50 ccm Eisessig übergossen und auf dem Wasserbade erhitzt; nach kurzer Zeit war Alles gelöst, und das Gemisch hatte eine tief violetblaue Farbe angenommen. Die Flüssigkeit wurde nach zweistündigem Erhitzen noch warm mit 100 ccm Wasser, in welchem 5 g Natriumnitrat gelöst waren und welches mit verdünnter Salpetersäure angesäuert war, versetzt. Das Nitrat begann sofort, in goldglänzenden Nadeln auszukrystallisiren, und nach kurzer Zeit war das Gemisch zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle wurden abgesaugt[2]), mit durch Salpetersäure angesäuertem[3]) und schliesslich mit reinem Wasser gewaschen. Diese Krystallisation wurde wieder in ½ L Wasser heiss gelöst und das Filtrat mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert. Ausbeute 6.5 g.

[1]) Diese Berichte 32, 3526 [1899].

[2]) In der Mutterlauge befindet sich das Salz einer anderen Base; loc. cit.

[3]) Das Salz ist in angesäuertem Wasser viel schwerer löslich.

Zur Analyse diente ein aus 80 Theilen Wasser umkrystallisirtes Präparat. Es enthielt an der Luft getrocknet 2 Molekūle Krystallwasser, welche bei 100—112° entweichen.

1.0803 g verloren 0.0849 g an Gewicht.

$C_{25}H_{18}O_4N_4.2H_2O$. Ber. H_2O 7.59. Gef. H_2O 7.85.

0.1051 g Sbst. (getrocknet): 0.2634 g CO_2, 0.0426 g H_2O. — 0.1574 g Sbst.: 18.3 ccm N (21°, 724 mm).

$C_{25}H_{18}O_4N_4$. Ber. C 68.44, H 4.14, N 12.81.
Gef. » 68.34, » 4.54, » 12.65.

Die Lösung dieses Salzes in Wasser bleibt nach dem Zusatz von überschüssigem Natriumcarbonat in der Kälte blau.

Verhalten des Chlorids gegen Reductionsmittel.

Durch salzsaure Zinnchlorürlösung wird das Salz in der Kälte gefällt; verwendet man aber eine heisse Lösung und kocht das Gemisch, so erhält man einen grünlichen, amorphen Niederschlag einer sich beim Auswaschen wieder zum Farbstoff küpenden Leukoverbindung. Die wieder oxydirte Lösung wird durch Natriumcarbonat in der Kälte nicht entfärbt. Aehnlich, aber leichter, verläuft die Reduction mit Zinkstaub und Eisessig, jedoch bleibt die Leukoverbindung gelöst.

Darstellung der Base.

6.5 g Nitrat wurden in ½ L heissen Wassers gelöst und heiss mit 1 g Natronhydrat in wenig Wasser versetzt, wodurch violette, metallisch-grün glänzende Flocken gefällt wurden. Der Niederschlag wurde abgesaugt. Das alkalische Filtrat war schön roth gefärbt, es enthielt wichtige Spaltungsproducte, von welchen unten die Rede sein wird. Der Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen; das zuletzt Ablaufende war violet gefärbt, es ging also wieder Azoniumsalz in Lösung; zur Entfernung desselben löst man am besten die Rohbase in Eisessig und giesst diese Lösung in siedendes Wasser. Aus 6.5 g Nitrat wurden so nur 1.9 g ausgewaschene und getrocknete Base erhalten, das essigsaure Filtrat gab mit Natronlauge wieder ein Basengemisch, welches auf dieselbe Art behandelt wurde. Diese Vorreinigung fand bei den Analysenpräparaten III—VII Anwendung. Die weitere Reinigung geschah wie im Folgenden angegeben ist.

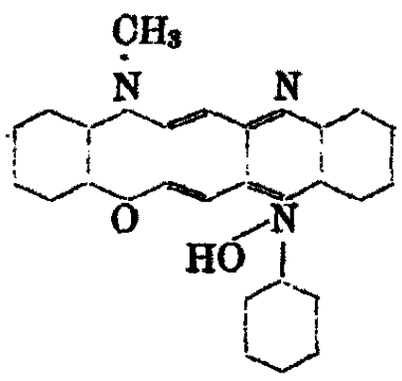
I. Die getrocknete Rohbase wurde mit Benzol ausgekocht, das nach dem Einengen erhaltene grünglänzende Pulver in gleicher Weise aus Benzol, umkrystallisirt und bei 120—130° getrocknet. — II. Die getrocknete Rohbase wurde dreimal aus Chloroform krystallisirt, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht, in Wasser gegossen, der unlösliche Theil wieder aus Chloroform krystallisirt und bei 115—120° getrocknet. — III. und IV. Aus Chloroform krystallisirt, sublimirt, aus Nitrobenzol, schliesslich aus Chloroform krystallisirt und bei 135—140° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. — V. und VI. Aus Chloroform und dreimal aus siedendem Benzoësäure-

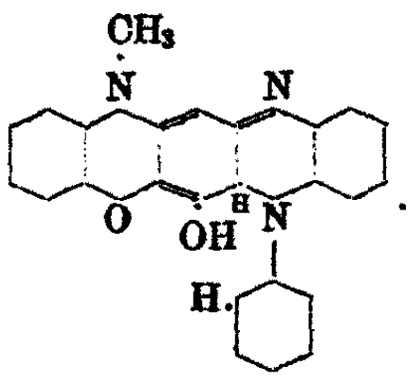
äthylester krystallisirt, bei 140° getrocknet. — VII. Aus Chloroform krystallisirt, sublimirt und dreimal aus siedendem Benzoësäureäthylester krystallisirt, bei 135—140° getrocknet.

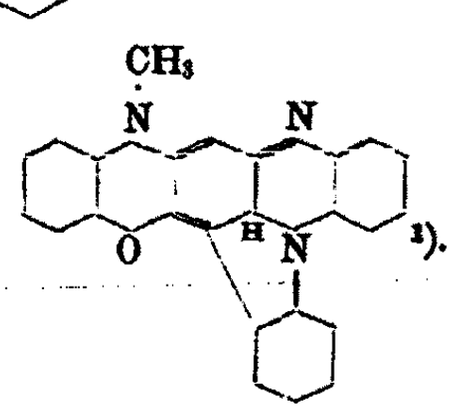
0.123 g Sbst.: 0.363 g CO_2, 0.054 g H_2O. — 0.1096 g Sbst: 0.3238 g CO_2, 0.045 g H_2O. — 0.1273 g Sbst.: 0.3751 g CO_2, 0.0522 g H_2O. — 0.1078 g Sbst.: 0.3165 g CO_2, 0.0435 g H_2O. — 0.1437 g Sbst.: 0.4197 g CO_2, 0.0632 g H_2O. — 0.1269 g Sbst.: 0.3704 g CO_2, 0.0558 g H_2O. — 0.1544 g Sbst.: 0.4547 g CO_2, 0.0686 g H_2O. — 0.1849 g Sbst.: 14.1 ccm N (22°, 736 mm).

$C_{25}H_{17}ON_3$. Ber. C 79.94, H 4.56, N 11.12.
Gef. C 80.48, 80.57, 80.36, 80.07, 79.65, 79.60, 80.31.
» H 4.92, 4.59, 4.58, 4.51, 4.91, 4.91, 4.97. N 11.44.

Diese Zahlen passen nur zu der angenommenen Formel; man muss daher annehmen, dass in der zunächst entstehenden Azoniumbase das Hydroxyl an den mittleren Kern wandert und dann intramolekulare Wasserabspaltung eintritt, was am wahrscheinlichsten im Sinne folgender Formeln erfolgt:







[1]).

[1]) Vergl. O. Fischer und E. Hepp, diese Berichte 25, 2734 [1892]. Auch die folgende Formel wäre denkbar, nach welcher ein neuer 6-gliedriger Ring entstanden wäre:

N-Methyltriphenazinoxazincarbazol.

Dieses System enthält sieben Ringe. Mit dieser Auffassung steht auch das Verhalten der Substanz im Einklang. Die Wasserabspaltung ist nicht erst durch die bei den Reinigungsoperationen angewendeten hohen Temperaturen veranlasst worden (Analyse I). Durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurde die Substanz auch beim Erhitzen nicht verändert (Analyse II). Der Stoff ist sehr beständig, er konnte mit verdünnter Schwefelsäure drei Stunden im Rohr auf 200° erhitzt werden und war dann noch unverändert nachweisbar; schmelzendes Kali zerstörte ihn. Bei 330° war die Base noch nicht geschmolzen.

Beim Sublimiren erhält man die Base in bronzeglänzenden Nadeln, ebenso bei der Krystallisation aus Benzoësäureäthylester, während man bei der Krystallisation aus Nitrobenzol oder Benzol grünglänzende Nadeln erhält. Die folgenden Löslichkeitsangaben gelten für den Siedepunkt des Lösungsmittels und sind nur annähernd richtig. 1 Theil löst sich in 25 Theilen Nitrobenzol, in 30 Theilen Benzoësäureäthylester, in 200 Theilen Chloroform und in 600 Theilen Benzol. Die Lösungen zeigen eine violettstichig rothe Farbe; die mit Ligroïn versetzte Benzollösung zeigt schöne, ziegelrothe Fluorescenz. Eisessig löst leicht mit violetblauer Farbe und rother Fluorescenz. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist blau ohne Fluorescenz, sie wird beim Verdünnen mit Wasser violetblau mit rother Fluorescenz. Diese violetblaue Farbe mit rother Fluorescenz zeigen auch die anderen mineralsauren Salze, die Fluorescenz wird durch Alkoholzusatz deutlicher. Die Lösungsfarbe der Salze ist sehr ähnlich der Lösungsfarbe der ursprünglichen Azoniumsalze, doch unterscheiden sich die Salze von diesen dadurch, dass sie schon theilweise durch Wasser, sofort und vollständig aber durch Natriumcarbonat zersetzt werden.

Analysirt wurde das Chlorhydrat, welches in Eisessiglösung mit verdünnter Salzsäure dargestellt wurde. Grünglänzende Nadeln mit 2 Molekülen Krystallwasser, welche im Vacuumexsiccator fortgingen.

0.148 g Sbst. (lufttrocken): 0.0124 g H_2O.

$C_{25}H_{18}ON_3Cl.2H_2O$. Ber. H_2O 8.04. Gef. H_2O 8.37.

0.1356 g Sbst. (getrocknet): 0.047 g AgCl.

$C_{25}H_{18}ON_3Cl$. Ber. Cl 8.61. Gef. Cl 8.57.

Das Platindoppelsalz wurde auf ähnliche Weise dargestellt, es bildete blaue, in Wasser unlösliche Flocken.

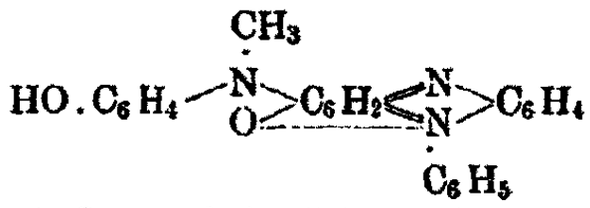
0.1264 g Sbst. (bei 110—115° getrocknet): 0.0208 g Pt.

$(C_{25}H_{18}ON_3Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 16.79. Gef. Pt 16.45.

Spaltungsproducte.

Das bei der Zersetzung der Azoniumsalze erhaltene, rothe, alkalische Filtrat gab in sehr kleinen Mengen Methyl-*o*-aminophenol, Oxyaposafranon[1]) und braune, grünlich schimmernde Nadeln (aus Benzol-Alkohol), welche bei 240° schmolzen. Diese Substanz löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser roth wird. (Analogie mit Anilidoaposafranon[2]).) Diese rothe Lösung geht aber sehr bald in eine violetblaue über, welche jetzt wieder das Verhalten des ursprünglichen Azoniumsalzes zeigt; sie bleibt, mit Natriumcarbonat übersättigt, blau und giebt mit Natronlauge *N*-Methyltriphenazinoxazincarbazol. Diese Umwandlung kann auch mit anderen Säuren, sogar mit Essigsäure, bewirkt werden.

Diese Substanz ist vermuthlich:



(*o*-Oxy-methyl-anilidoaposafranon).

Durch weitere Untersuchung dieses Stoffes kann vielleicht die Formel I bewiesen werden.

Hrn. Prof. Dr. Otto Fischer in Erlangen spreche ich für seinen gütigst gewährten Rath meinen besten Dank aus.

Regensburg, den 25. Juni 1901. Privatlaboratorium.

---

347. L. Tschugaeff: Ueberführung von Thujylamin in Thujen.

(Eingegangen am 5. Juli 1901.)

Vor Kurzem habe ich über einen neuen Kohlenwasserstoff der Terpenreihe, das bicyclische Thujen berichtet, welcher offenbar dem Thujon entspricht und aus demselben mit Hülfe meiner Xanthogensäuremethode dargestellt worden ist[3]).

Mit der weiteren Untersuchung dieses interessanten Körpers beschäftigt, habe ich mich vor Allem bemüht, denselben auf einem anderen Wege aus Thujon darzustellen. Einerseits war mir dieses von Interesse, indem ich in solcher Weise die genetischen Verhältnisse in der Thujonreihe näher festzustellen hoffte; andererseits wäre dadurch eine zweckmässige Bildungsweise der Terpene, sowie auch anderer ungesättigter Kohlenwasserstoffe gegeben.

[1]) O. Fischer und E. Hepp, Ann. d. Chem. 262, 252 [1891].
[2]) O. Fischer und E. Hepp, diese Berichte 28, 2287 [1895].
[3]) Diese Berichte 33, 3118 [1900].

Als Ausgangsproduct habe ich dieses Mal das bereits von Wallach und Semmler[1]) beschriebene Thujylamin gewählt.

Die trockne Destillation des salzsauren Salzes dieser Base führt insofern nicht zum Ziele, als sie kein primäres Reactionsproduct, sondern das bereits isomerisirte Isothujen liefert.

Um das gewünschte Ziel zu erreichen, habe ich nun versucht, die bekannte Hofmann'sche Reaction der erschöpfenden Methylirung, welche sich bereits mehrfach und namentlich bei der Constitutionsbestimmung natürlicher Alkaloïde[2]) als treffliches Hülfsmittel erwiesen hat, zu verwerthen.

Sämmtliche Phasen der Hofmann'schen Reaction, vom primären Amin bis zum resultirenden Kohlenwasserstoff, verlaufen unter Ausschluss stark wirkender saurer Agentien, und es schien hier demnach das Auftreten etwaiger Isomerisationserscheinungen bereits a priori nur wenig Wahrscheinlichkeit zu bieten.

Indessen wurde diese Methode in der Terpenreihe bisher fast garnicht verwendet, und namentlich sind ihre Vorzüge in Bezug auf das Ausbleiben von Umlagerungen noch nicht geprüft worden.

Es ist hier nur eine kurze Angabe Wallach's[3]) über ein Menthen zu erwähnen, welches aus Trimethyl-menthyl-ammoniumhydroxyd durch trockne Destillation erhalten wurde, bei 170—171° siedet und folgende Constanten besitzt: $d_{20} = 0.811$; $n_D^{20} = 1.4209$; $[\alpha]_D = + 89.307°$. Ein krystallisirtes Nitrosochlorid konnte daraus nicht dargestellt werden.

Aus diesen spärlichen Angaben ist jedenfalls nicht zu ersehen, ob bei der Bildung dieses Kohlenwasserstoffs aus *l*-Menthylamin eine Isomerisation stattgefunden hatte oder nicht.

Bei meinen Versuchen benutzte ich als Ausgangsmaterial ein von Schimmel & Co. bezogenes Thujon, welches in vacuo sorgfältig fractionirt wurde. Es wurde in gewöhnlicher Weise in das entsprechende Oxim übergeführt. Den früheren Angaben über diesen Körper kann ich nur hinzufügen, dass er unter Umständen sehr lange (mehrere Centimeter) Krystalle liefert und aus Aether leicht in schön ausgebildeten Individuen erhältlich ist. Sein Drehungsvermögen, in absolut alkoholischer Lösung bestimmt, war $[\alpha]_D = + 108.46°$ ($c = 21.79$).

[1]) Semmler, diese Berichte 25, 3345 [1892]; Wallach, Ann. d. Chem. 286, 96.

[2]) A. W. Hofmann, diese Berichte 14, 494, 659 [1881]. Vgl. eine Zusammenstellung bei J. Schmidt: »Ueber die Erforschung der Constitution und die Versuche zur Synthese wichtiger Pflanzenalkaloide.« Stuttgart 1900.

[3]) Wallach, Ann. d. Chem. 300, 282.

Das Thujonoxim wurde mit Natrium in absolut alkoholischer Lösung zu dem entsprechenden Amin reducirt. Das Reactionsproduct wurde dann mit Wasserdampf destillirt, vorsichtig mit Salzsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Ueberschüssige Säure ist dabei sorgfältig zu vermeiden, da sonst leicht Isomerisation stattfindet. Treten bei der Reduction neutrale Producte auf, so können sie durch Aetherextraction der wässrigen salzsauren Lösung entfernt werden.

Das reine, aus dem Salzsäuresalz regenerirte und über Baryumoxyd und Natrium getrocknete Thujylamin stellt eine wasserhelle, bei 195° siedende Flüssigkeit von coniinähnlichem, betäubendem Geruch dar, welche an der Luft begierig Kohlensäure absorbirt. Ihr specifisches Gewicht beträgt $d_4^{20} = 0.8712$, ihr optisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +\ 101.00°$.

Für das schwer lösliche Nitrat wurde ebenfalls das Drehungsvermögen (in Wasserlösung) bestimmt. Es beträgt $[\alpha]_D = +\ 82.03°$ ($c = 1.947$).

Die erschöpfende Methylirung der Base geschieht sehr bequem in einer Operation, indem man 1 Mol.-Gew. Amin mit 4—5 Mol.-Gew. Kali in starker (1:2) wässriger Lösung zusammenbringt und bei Wasserbadwärme $3^1/_2$ Mol.-Gew. Jodmethyl allmählich einträgt. Nach 1—2 Stdn. ist die stürmische Reaction beendigt. Man läst die alsbald erstarrende Masse des Trimethylthujylammoniumjodids bis zum anderen Tage stehen, saugt auf Glaswolle oder auf Asbest ab und krystallisirt aus heissem Wasser, eventuell nach Neutralisiren mit einigen Tropfen Jodwasserstoffsäure, um. Man erhält so eine leicht krystallisirende, in kaltem Wasser schwer lösliche Substanz, welche aus Chloroformlösung durch Zusatz von Methylalkohol in schönen, prismatischen, centimeterlangen Krystallen ausgeschieden wird.

$C_{10}H_{17}(CH_3)_3NJ$. Ber. J 39.32. Gef. J 38.84.

Das Drehungsvermögen wurde in Chloroformlösung bestimmt: $[\alpha]_D = +\ 42.61°$. ($c = 3.979$).

Das freie Trimethylthujylammoniumhydroxyd wurde aus dem Jodid durch Digeriren mit Silberoxyd in Wasserlösung als eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit erhalten. Dieselbe wurde zuerst auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft und schliesslich über Phosphorsäureanhydrid im Vacuumexsiccator getrocknet. Die so erhaltene, spröde, krystallinische Masse, welche der Hauptsache nach aus dem Carbonat der Ammoniumbase bestand, wurde als solche der trocknen Destillation unterworfen. Die in der Vorlage condensirte Flüssigkeit wurde zuerst mit verdünnter Salzsäure, sodann mit Wasser geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und über Natrium destillirt.

Es resultirte, allerdings in sehr mangelhafter Ausbeute, ein leicht bewegliches Liquidum, welches zwischen 151° und 153° siedete und einen angenehmen, nicht von Thujon zu unterscheidenden Geruch besass; seine physikalischen Constanten lassen keinen Zweifel an seiner Identität mit dem früher beschriebenen, vom Thujylalkohol stammenden Thujen zu.

	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	M_R^D	$[\alpha]_D$
I. Thujen aus Thujylamin	151—153°	0.8263	1.45022	44.25	—8.23°
II. Thujen aus Thujylalkohol (Xanthogensäuremethode)	151—152.5°	0.8275	1.45042	44.21	—4.23°
III. Isothujen (nach Wallach).	172—175°	0.840	1.4761	45.67	inactiv

Dagegen ist es gänzlich verschieden von dem Isothujen Wallach's und Semmler's.

Es sei noch hinzugefügt, dass der aus Thujylamin dargestellte Kohlenwasserstoff sämmtliche Reactionen zeigt, welche ich in meiner früheren Mittheilung als für das Thujen charakteristisch beschrieben habe.

Der einzige Unterschied, welcher zwischen dem Thujen und dem eben beschriebenen Terpen aus Thujylamin besteht, betrifft die numerische Grösse des optischen Drehungsvermögens.

Indessen ist diesem Unterschiede keine besondere Wichtigkeit beizumessen. Denn erstens erwies sich das Drehungsvermögen der mit Hülfe der Xanthogensäuremethode dargestellten Thujenpräparate als keine constante Grösse, anderseits habe ich die Beobachtung gemacht, dass bei der trocknen Destillation des Thujylxanthogensäuremethylesters die Temperatur im Destillirkolben gegen das Ende der Zersetzung über 190° steigt. Unterbricht man in diesem Stadium die Destillation und fängt das bei höherer Temperatur (etwa von 190° bis 215°) Uebergehende gesondert auf, so erhält man einen Kohlenwasserstoff, welcher bei 151—153° siedet und überhaupt alle anderen Eigenschaften des gewöhnlichen Thujens besitzt.

In Gegensatz zu diesem dreht er aber die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, und zwar habe ich an einem Apparate den Drehungswinkel (für eine 100 mm lange Schicht) $\alpha_D = +21.83°$ beobachtet. Es scheinen somit bei der trocknen Destillation des Thujylxanthogensäuremethylesters zwei isomere Thujene, ein linksdrehendes oder α-Thujen, und ein rechtsdrehendes oder β-Thyjen, zu entstehen.

Daraus erklären sich die verschiedenen, für das optische Drehungsvermögen der vom Thujylalkohol stammenden Thujenpräparate erhaltenen numerischen Werthe. In Bezug auf die Entstehungsweise der

beiden isomeren Th.jene kann hier nur eine Vermuthung ausgesprochen werden.

Es erscheint nämlich auffallend, dass die Zersetzung der Xanthogensäureester gerade in denjenigen Fällen zu einheitlichen Producten führt [z. B. bei Menthol[1]) und Borneol], wo die Ausgangsproducte durchaus einheitlich sind. Gemische von isomeren Kohlenwasserstoffen entstehen dagegen nur in solchen Fällen [bei Dihydrocarveol[2]) und Thujylalkohol], in welchen die betreffenden Alkohole erst aus den entsprechenden Ketonen durch Reduction dargestellt werden.

Bei dieser letzteren Reaction können aber, nach den bekannten Principien der Stereochemie, immer zwei stereoisomere Spielarten entstehen (natürlich wenn man es mit einem optisch activen Keton zu thun hat), welche sich, falls sie beide flüssig sind, nicht leicht von einander trennen lassen.

Enthält nun der sogenannte Thujylalkohol ebenso wie das Dihydrocarveol ein Gemisch von zwei Stereoisomeren, so ist es leicht möglich, dass die entsprechenden stereoisomeren Xanthogensäureester keine gleiche Stabilität besitzen und bei der Zersetzung verschiedene Terpene liefern können.

Mit weiterer Bearbeitung dieser interessanten Frage bin ich gegenwärtig beschäftigt.

Schliesslich möchte ich noch ein Nebenproduct der Hofmannschen Reaction, das Dimethylthujylamin, erwähnen, welches aus dem Trimethylthujylammoniumhydroxyd neben Thujen und Trimethylamin entsteht. Die Zersetzung findet nämlich in zwei verschiedenen Richtungen statt, wie die folgenden Gleichungen zeigen:

$$C_{10}H_{17}(CH_3)_3N.OH = C_{10}H_{16} + (CH_3)_3N + H_2O,$$
$$C_{10}H_{17}(CH_3)_3N.OH = C_{10}H_{17}N(CH_3)_2 + CH_3.OH.$$

Das Dimethylthujylamin wird aus dem Chlorhydrat durch Kali in Freiheit gesetzt und bildet nach dem Trocknen über Baryumoxyd eine bei 213.5—214° siedende wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem aminartigem Geruch. Es besass folgende Eigenschaften: $d_4^{20} = 0.8606$; $[\alpha_D] = +141.76°$.

Von seinen Salzen ist das Chlorhydrat sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, das Nitrat dagegen schwer löslich und sehr krystallisationsfähig.

Das Chloroplatinat wird aus der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid zunächst als eine zähe halbflüssige Masse gefällt, welche nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Nach Umkrystallisiren aus

[1]) Diese Berichte 32, 3332 [1899]. [2]) Diese Besichte 33, 735 [1900].

heissem Alkohol stellt es ein orangerothes kleinkrystallinisches Pulver dar, welches bei der Analyse folgende Resultate lieferte:

$PtCl_4[C_{10}H_{17}N(CH_3)_2HCl]_2$. Ber. Pt 25.27. Gef. Pt 25.46.

Aus den oben mitgetheilten Thatsachen ergiebt sich, dass die Hofmannsche Reaction einen glatten Uebergang vom Thujylamin zu dem linksdrehenden Thujen auszuführen gestattet. In dieser Reaction scheint somit ein Weg zur Darstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe unter Ausschluss von Isomerisationserscheinungen vorzuliegen, welcher sich wohl neben der Xanthogensäuremethode für die Bearbeitung der Terpenchemie bewähren wird [1]).

Diese Untersuchung soll fortgesetzt werden.

Moskau, Bakteriolog. Institut des chem. Univ.-Laboratoriums.

348. E. Erdmann: Notiz über Jasminblüthenöl.

(Eingegangen am 6. Juli 1901.)

Da ich zuerst die Angabe gemacht habe [2]), dass sich Anthranilsäuremethylester im Jasminblüthenöle findet, so bemerke ich mit Rücksicht auf die Veröffentlichungen von A. Hesse [3]), dass sich meine Angabe bezog auf ein in Grasse durch Extraction von Jasminblüthen mit einem flüchtigen Lösungsmittel gewonnenes Präparat, welches mir unter Garantie der Reinheit geliefert wurde. Den Nachweis führte ich durch Isolirung des reinen Esters, seines salzsauren Salzes und

[1]) Es wird vielleicht z. B. auf diesem Wege gelingen, das v. Baeyersche Caron in das entsprechende bicyclische »Caren« umzuwandeln.

[2]) Auf der Naturforscherversammlung in München, vergl. Verhandlungen dieser Gesellschaft 1899 I, 139; ferner im D. R.-P. No. 122290 vom 28. Mai 1898. Dieses Patent enthält auch die älteste Angabe über das Vorkommen von Benzylalkohol, Benzylacetat und Linalool im Jasminblüthenöl. Den Benzylalkohol habe ich damals nachgewiesen durch sein Diphenylurethan, eine Verbindung, welche ich zur Identificirung des Benzylalkohols wegen ihrer Krystallisirfähigkeit empfehle. Der Diphenylcarbaminsäurebenzylester wird erhalten durch 2-stündiges Erhitzen von Diphenylcarbaminchlorid (1.5 Gew.-Th.) mit Benzylalkohol (1 Gew.-Th.) und Pyridin (1.35 Gew.-Th.) im siedenden Wasserbade: er ist auch in heissem Alkohol schwerlöslich und krystallisirt daraus in weissen Nadeln vom Schmp. 111°.

0.2185 g Sbst.: 0.6330 g CO_2, 0.1120 g H_2O.

$C_{20}H_{17}NO_2$. Ber. C 79.18, H 5.65.
(M = 301.1) Gef. » 79.04, » 5.73.

[3]) Diese Berichte **32**, 2616 [1899]; **33**, 1585 [1900]; **34**, 291 [1901].

Platinchloriddoppelsalzes in ganz analoger Weise, wie dies beim Neroliöle[1]) geschehen ist; der Gehalt war geringer als bei letzterem.

Dass sich der Anthranilsäuremethylester, wie Hesse[2]) annimmt, bei der Enfleurage erst bildet, halte ich hiernach für ausgeschlossen. Uebrigens möchte ich auch Hesse's Meinung nicht anders verstehen, als dass er an eine Veresterung freier Anthranilsäure während der Enfleurage denkt; unmöglich kann doch von der plötzlichen Neubildung eines dem Pflanzenorganismus gänzlich fremden, stickstoffhaltigen Stoffes unter dem Einflusse des (stickstofffreien) Fettes die Rede sein.

Auch sonst scheint mir A. Hesse in den Schlussfolgerungen aus seinen Versuchen zu weit zu gehen. Durch dieselben ist meines Erachtens durchaus nicht bewiesen, dass »Jasminblüthen während der 24-stündigen Enfleurage noch neunmal soviel Oel produciren, als sie beim Abpflücken enthielten«[2]). Hesse vergleicht dabei Ausbeutebestimmungen, die nach ganz verschiedener Methode erhalten und mit anderen Fehlerquellen behaftet sind. Während thierisches und pflanzliches Fett ein vorzügliches Lösungsmittel für Riechstoffe ist, besitzt der zum Extrahiren von Blüthen in Süd-Frankreich meist verwandte Petroleumäther geringere Lösungsfähigkeit, sodass er sich z. B. mit Benzylalkohol keineswegs in allen Verhältnissen mischt. Berücksichtigt man ferner die ungünstigen Verhältnisse, welche die saftreichen Blumenblätter, in deren Zellen das ätherische Oel eingelagert ist, für die Extraction durch Petroläther darbieten, so ist die Annahme, dass dieselbe erschöpfend gewesen sei, für Hesse ebensowenig controllirbar, wie der Verlust an Riechstoffen, der bei Entfernung des Lösungsmittels eintritt, oder etwaige Umsetzungen mit dem gleichfalls extrahirten Pflanzenwachs. — Einigermaassen vergleichbar und beweisend würden erst Versuche sein, die mit gleichem Material neben einander angestellt würden, durch Enfleurage einerseits, durch Maceration mit dem nämlichen Fette andererseits.

Wenn auch, — namentlich aus den sorgfältigen Untersuchungen Charabot's, — bekannt ist, dass während der Blüthenperiode einfache chemische Veränderungen der Oele, nämlich Wasserabspaltung unter Bildung von Estern und Terpenen, Oxydationsvorgänge unter Bildung von Aldehyden und Ketonen aus Alkoholen statthaben, wenn man sich ferner auch die Indolbildung aus einem Pyrrolderivat, wie es im Pommeranzenöl bereits nachgewiesen ist[3]), während des Blühens wohl zu erklären vermöchte, so berechtigt doch bis jetzt nichts zu der

[1]) Diese Berichte 32, 1213 [1899]. [2]) Diese Berichte 34, 293 [1901].
[3]) Diese Berichte 32, 1217 [1899].

Annahme, dass in kürzester Frist so radicale Veränderungen in der Blüthe eintreten können, wie sie durch eine starke Neubildung flüchtiger Riechstoffe aus indifferenten Substanzen bedingt sind[1]).

Halle a/S., Privatlaboratorium.

---

349. E. Erdmann und H. Erdmann: Zur Kenntniss des Neroliöles.

(Eingegangen am 6. Juli 1901.)

Nachdem auf die befremdliche Angabe von H. Walbaum[2]), dass unsere Patentanmeldung E. 5958, betreffend das Vorkommen von Anthranilsäuremethylester im natürlichen Orangenblüthenöl, vom 28. Mai 1899 datire, eine Correctur seinerseits nicht erfolgt ist, so sehen wir uns nunmehr zu einer Berichtigung genöthigt.

Unser D. R.-P. No. 122290, um das es sich hier handelt, wurde ein volles Jahr früher, als Walbaum angiebt, nämlich am 28. Mai 1898 eingereicht und ist somit die älteste öffentliche Urkunde über das natürliche Vorkommen des Anthranilsäuremethylesters.

---

350. A. Michaelis und K. v. Arend. Ueber die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Amidocrotonsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 4. Juli 1901.)

Bringt man Amidocrotonsäureäthylester mit einem Ueberschuss von Phosphoroxychlorid zusammen, so erfolgt nach kurzer Zeit unter Entwicklung von Salzsäure eine heftige Reaction, indem eine dunkelgelb gefärbte Flüssigkeit entsteht. Giesst man diese zur Zersetzung des überschüssigen Phosphoroxychlorids in Wasser und versetzt die klare Lösung mit Natronlauge, so scheidet sich ein Oel von eigenthümlichem Geruch aus, das durch Destillation mit Wasserdampf und Ausschütteln des Destillats mit Aether leicht isolirt werden kann.

[1]) Zu welchen Fehlschlüssen die Hypothese Hesse's bereits geführt hat, ersieht man aus der Annahme Walbaum's (diese Berichte 33, 1904), dass der Phenyläthylalkohol sich während des Blühens der Rosen erst »entwickle«, was bereits durch H. von Soden und W. Rojahn (diese Berichte 33, 3063) widerlegt wurde.

[2]) Diese Berichte 33, 2994 [1900].

Die nähere Untersuchung des so erhaltenen Körpers ergab, dass derselbe die Zusammensetzung $C_9H_{12}NOCl$ besass und ein Chloräthoxyl-Lutidin war.

Zur Darstellung der Verbindung verfährt man am besten in folgender Weise:

20 g des Esters (1 Mol.-Gew.) werden in 50 g wasserfreien Benzols gelöst und 40 g (1½ Mol.-Gew.) Phosphoroxychlorid hinzugefügt. Eine bald eintretende Trübung der Flüssigkeit, in Folge von ausgeschiedenem Chlorammonium, zeigt die beginnende Reaction an, die durch Erwärmen am Rückflusskühler unterstützt wird. Es tritt dabei heftiges Aufwallen und starke Salzsäureentwicklung ein. Nach Beendigung der Reaction erhitzt man noch etwa 5 Minuten lang, lässt erkalten und giesst die Flüssigkeit mit dem Niederschlag in kaltes Wasser. Nach erfolgter Lösung hebt man das oben schwimmende Benzol ab und versetzt die wässrige Flüssigkeit mit concentrirter Natronlauge im Ueberschuss. Das Lutidinderivat wird dann mit Wasserdämpfen als hellgelbes Oel übergetrieben, ausgeäthert und nach dem Trocknen im Vacuum destillirt. Hierbei geht die Hauptmenge unter 15—18 mm Druck bei 130—135° über.

Zur völligen Reinigung für die Analyse wurde die Base in das Quecksilberdoppelsalz übergeführt, indem 25 g derselben in 16 g concentrirte Salzsäure und 30 g absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung mit einer solchen von 36.5 g Quecksilberchlorid in 70 g heissem, absolutem Alkohol versetzt wurde. Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz aus und wird dann noch zwei Mal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Aus diesem Salz wurde die Base abgeschieden, indem die Lösung des ersteren in viel heissem Wasser mit Natronlauge zersetzt, die Base mit Wasserdampf überdestillirt und wie oben angegeben isolirt wurde. Die Analyse ergab dann folgende Zahlen:

0.1637 g Sbst.: 0.3542 g CO_2, 0.0953 g H_2O. — 0.1431 g Sbst.: 0.3069 g CO_2, 0.0858 g H_2O. — 0.2549 g Sbst.: 16.0 ccm N (13.5°, 749 mm). — 0.1578 g Sbst.: 10.8 ccm N (25°, 721 mm). — 0.2023 g Sbst.: 0.1572 g AgCl.

$C_9H_{12}ONCl$.	Ber.	C 58.22,	H 6.46,	N 7.54,	Cl 19.14.
	Gef.	» 58.45, 58.42,	» 6.47, 6.66,	» 7.30. 7.40,	» 19.22.

Das Chlor-Aethoxyl-Lutidin ist eine wasserhelle, schwach nach Pfeffer riechende Flüssigkeit, welche unter 12 mm Druck bei 132°, unter Atmosphärendruck bei 257—260°, im letzteren Falle unter geringer Zersetzung siedet. Es löst sich leicht in allen organischen Lösungsmitteln, wenig in Wasser und hat das spec. Gew. 1.155 auf Wasser von 17° bezogen. Der Brechungsexponent, welchen Hr. Prof. Matthiessen die Güte hatte zu bestimmen, ist bei derselben Temperatur 1.5098 g. Das Molekulargewicht ergab sich durch Bestim-

mung der Gefrierpunktserniedrigung in Benzollösung nach Beckmann zu 189, 192, 190.6, während es sich nach der Formel $C_9H_{12}ONCl$ zu 185.5 berechnet.

Die Bildung der Verbindung kann nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$2C_6H_{11}NO_2 + POCl_3 = C_9H_{12}NOCl + C_2H_5Cl + CO + NH_4Cl + HPO_3.$$

Es finden aber stets Nebenreactionen statt, welche die Ausbeute stark herabsetzen. Man erhält nach obiger Darstellungsmethode aus 100 g Amidocrotonsäureester 30 g Base oder 42 pCt. der theoretischen Ausbeute, berechnet nach der angegebenen Gleichung.

Das Hydrochlorat, $C_9H_{12}ONCl.HCl$, erhält man am Besten, indem man in einen Exsiccator je ein Schälchen mit der Base und und concentrirter Salzsäure stellt. Die Base ist dann nach etwa 24 Stdn. fast völlig in eine weisse Krystallmasse des salzsauren Salzes übergegangen, die zur Entfernung von unveränderter Base mit trocknem Aether gewaschen und auf Thonplatten abgepresst wird. Das Salz bildet eine weisse, krystallinische Masse, die sich in Wasser und in Alkohol sehr leicht, in Aether nicht löst und gegen 134° schmilzt. Es ist an der Luft sehr leicht zerfliesslich.

0.2616 g Sbst.: 0.1592 g AgCl. — 0.2053 g Sbst.: 11.0 ccm N (12°, 764 mm).

$C_9H_{15}ONCl_2$. Ber. Cl 15.95, N 6.31.
Gef. » 15.56. » 6.42.

Quecksilberdoppelsalz, $C_9H_{12}ONCl,HCl,HgCl_2$. Die Darstellung dieses Salzes ist schon oben beschrieben. Es bildet weisse, dicke Krystalle, die bei 112–113° schmelzen.

0.3225 g Sbst.: 0.1509 g HgS. — 0.3752 g Sbst.: 0.1744 g HgS. — 0.6675 g Sbst.: 17.6 ccm N (12°, 746 mm).

$C_9H_{13}ONCl_4Hg$. Ber. Hg 40.57, N 2.84.
Gef. » 40.34, 40.71, » 3.07.

Platindoppelsalz, $[C_9H_{12}ONCl,HCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$. Das Salz bildet, in bekannter Weise dargestellt, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser rothe Krystalle, welche in heissem Wasser oder Alkohol leicht löslich sind und schmilzt bei 196–198°.

0.2012 g Sbst.: 0.0469 g Pt. — 0.2529 g Sbst.: 0.0574 g Pt. — 0.1517 g Sbst.: 0.1419 g CO_2, 0.0543 g H_2O.

$C_{18}H_{26}O_2N_2PtCl_6 + 4H_2O$. Ber. Pt 22.86. C 25.33. H 3.99.
Gef. » 23.06, 22.70. » 25.51, » 3.99.

Das Golddoppelsalz fällt auf Zusatz von Goldchlorwasserstoffsäure zu der salzsauren Lösung der Base zunächst ölig aus und erstarrt erst nach einiger Zeit.

Zur Feststellung der Constitution der Base wurde dieselbe zunächst der Zinkstaubdestillation unterworfen, indem die Base im

Wasserstoffstrom aus einem Kölbchen dampfförmig durch ein Rohr geleitet wurde, das mit Zinkstaub überzogene Bimsteinstückchen enthielt und zur schwachen Rothgluth erhitzt war. Die entweichenden Dämpfe wurden in wässriger Salzsäure aufgefangen und die Lösung nach beendeter Destillation zur Trockne verdampft. Der weisse krystallinische Rückstand wurde mit concentrirter Salzsäure 12 Stdn. auf 180° erhitzt, wodurch, wie wir zuvor festgestellt hatten, etwa unverändert überdestillirte Base in eine phenolartige, aus alkalischer Lösung nicht flüchtige Verbindung übergeht. Der Rohrinhalt wurde nun mit Natronlauge übersättigt, die abgeschiedene, basische Substanz mit Wasserdämpfen überdestillirt und aus dem Destillat mit Aether extrahirt. Es wurde so eine farblose Flüssigkeit erhalten, von Geruch und den sonstigen Eigenschaften eines Lutidins. Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse des Platindoppelsalzes festgestellt.

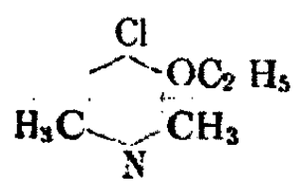
0.1495 g Sbst.: 0.0468 g Pt. — 0.1010 g Sbst.: 0.0360 g Pt. — 0.1144 g Sbst.: 0.1121 g CO_2, 0.0361 g H_2O.

$(C_7H_9N,HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 31.25, C 26.92, H 3.21.
Gef. » 31.30, 31.58, » 26.72, » 3.51.

Das Platindoppelsalz war in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich und zeigte den Schmelzpunkt 208° bei langsamem Erhitzen. Es lag danach das 2.6-Lutidin vor. Bestätigt wurde dies durch die Eigenschaften des bromwasserstoffsauren Salzes, das entsprechend den Angaben von Wolffenstein und Marcuse[1]) gut krystallisirte und bei 209—210° schmolz.

Das Golddoppelsalz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem, salzsäurehaltigem dagegen leicht löslich. Es schmilzt lufttrocken bei 79—81°, bei 80° getrocknet dagegen bei 122—123°.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure geht die Verbindung $C_9H_{12}NOCl$ unter Abspaltung von Chloräthyl in einem phenolartigen, gut krystallisirten Körper, durch Erhitzen mit Kalilauge in eine Verbindung $C_9H_{12}NO_2K$ unter Ersatz des Chloratoms durch die Gruppe OK über. Die Verbindung muss danach, wie schon oben angegeben, ein Monochloräthoxyderivat des 2.6-Lutidins sein und kann etwa folgende Constitution besitzen:



wobei die Stellung des Chloratoms und der Aethoxylgruppe unsicher ist.

[1]) Diese Berichte 32, 2525 [1899].

Diese Formel wird auch durch die Molekularrefraction der Verbindung bestätigt, welche sich nach den oben angegebenen Daten zu 50.66 berechnet, während die Formel die Zahl 48.10 verlangt.

Die Bildung von Lutidinderivaten aus Amidocrotonsäureester ist nichts ungewöhnliches. So erhielt Collie[1]) durch Erhitzen des salzsauren Amidocrotonsäureesters und aus den Rückständen, welche bei der Destillation des Amidocrotonsäureesters hinterbleiben, einen Oxylutidincarbonsäureester, den er anfangs als Derivat des 2.4-Lutidins betrachtete, später aber als Derivat des 2.6-Lutidins erkannte. In ähnlicher Weise erhielt Collie[2]) einen Oxylutidinäthylester, $C_5H_2(CH_3)_2(OC_2H_5)N$, der bei 217—218° siedete und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure 6-Pseudolutidostyril und Jodäthyl lieferte. Durch Erhitzen von Acetessigester mit überschüssigem Chlorzinkammoniak erhielten ferner Canzoneri und Spica[3]) ein Oxylutidin, das sie als Abkömmling des 2.4-Lutidins bezeichneten, ohne jedoch hierfür Beweismaterial beizubringen.

Das von uns erhaltene Chlor-Aethoxylutidin ist eine sehr reactionsfähige Substanz, die zahlreiche, gut krystallisirende Derivate liefert. Mit der näheren Untersuchung derselben ist der Eine von uns in Verbindung mit R. Hanisch beschäftigt.

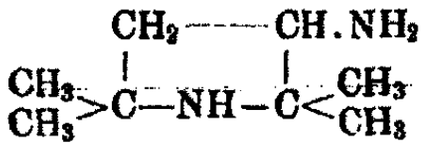
Rostock, 1. Juli 1901.

351. H. Pauly und A. Schaum: Ueber Aminopyrrolidine.

[III. (vorläufige) Mittheilung über Pyrrolin- und Pyrrolidin-Derivate aus Triacetonamin[3]).]

(Eingegangen am 6. Juli 1901.)

Vor einiger Zeit haben H. Pauly und J. Rossbach gezeigt, dass das bei der Einwirkung von Ammoniak auf Dibromtriacetonamin entstehende Amid der Tetramethylpyrrolincarbonsäure bei der Reduction in Tetramethylpyrrolidincarbonsäureamid übergeht, und erwähnen dabei, dass aus letzterem bei der Behandlung mit Brom und Kalilauge nach A. W. Hofmann's Methode β-Amino-α-α'-tetramethylpyrrolidin,



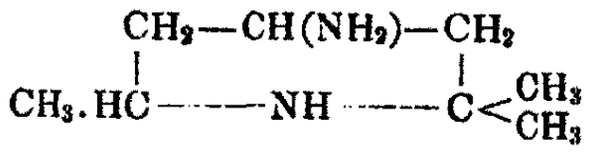
---

[1]) Ann. d. Chem. **226**, 310; diese Berichte **20**, 445 [1887]; Chem. News **62**, 306; Chem. Soc. J. **1891**, 172.

[2]) Chem. Soc. J. **67**, 220. [3]) Gazz. chim. ital. **16**, 449 [1886].

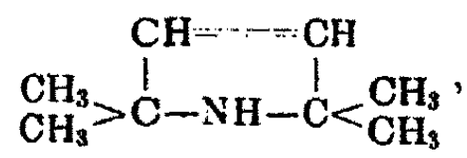
[3]) Die früheren Mittheilungen: H. Pauly und J. Rossbach, diese Berichte **32**, 2000 [1899] und H. Pauly und C. Boehm, ds. Ber. **33**, 919 [1900].

eine stark basische Flüssigkeit vom Sdp. 174° entstehe. Wir haben uns nun mit diesem Diamin näher befasst und festgestellt, dass dasselbe eine überraschende Aehnlichkeit mit dem von C. Harries [1]) untersuchten, in zwei stereomeren Formen existirenden *p*-Aminotrimethylpiperidin,



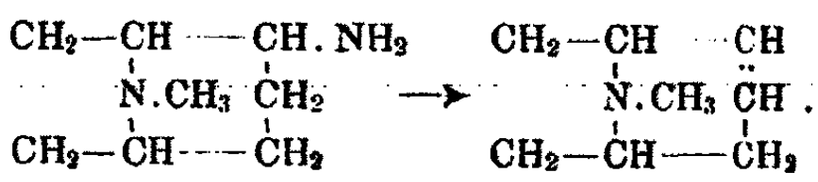
als dessen niedrigeres Ringhomologes es aufzufassen ist, aufweist.

Wie dieses, steht es in seinen Eigenschaften den Diaminen der Fettreihe nahe. Es verbindet sich mit Kohlendioxyd zu einem carbaminsauren Salze, giebt mit Chloroform und Kalilauge keine isonitrilartige Verbindung und mit salpetriger Säure keinen Diazokörper. Während jedoch die *p*-Aminotrimethylpiperidine durch letztere in Hydroxytrimethylpiperidine (Vinyldiacetonalkamine) übergehen, entsteht aus dem Aminotetramethylpyrrolidin das ungesättigte α-α'-Tetramethylpyrrolin,



eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 114—116° siedet.

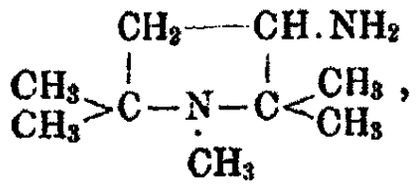
In entsprechender Weise bildet nach R. Willstätter und W. Müller [2]) Isotropylamin bei der Einwirkung von salpetriger Säure Tropidin:



Besonders auffallend ist, dass das Aminotetramethylpyrrolidin ebenso, wie die α-Form des *p*-Aminotrimethylpiperidins von Harries, mit Schwefelkohlenstoff zwei isomere Thiocarbaminate giebt (Schmpp. 142—144° und 170°), die den Thiocarbaminaten des α-*p*-Aminotrimethylpiperidins bezüglich der Entstehungsbedingungen, der Eigenschaften und Umwandlungen so analog sind, dass wir geneigt sind anzunehmen, dass in beiden Fällen diesen Isomerieerscheinungen die nämliche Ursache zu Grunde liegt.

[1]) Diese Berichte 29, 521 [1896] und Ann. d. Chem. 294, 336.
[2]) Diese Berichte 31, 2655 [1899].

Auch das primär-tertiäre β-Amino-*N*-Methyl-α-α'-tetramethylpyrrolidin,



(eisartige Masse vom Schmp. 40° und Sdp. 190°), das wir mit Hülfe der Hofmann'schen Reaction aus dem früher beschriebenen *N*-Methyltetramethylpyrrolidincarbonsäureamid gewonnen haben, bildet unter den gleichen Bedingungen, wie das oben erwähnte Aminopyrrolidin, zwei verschiedene Thiocarbaminate, die bei 103° bezw. 172° schmelzen.

Weitere Angaben über Salze, Acetylderivate etc. werden in einer ausführlicheren Mittheilung in Liebig's Annalen erfolgen.

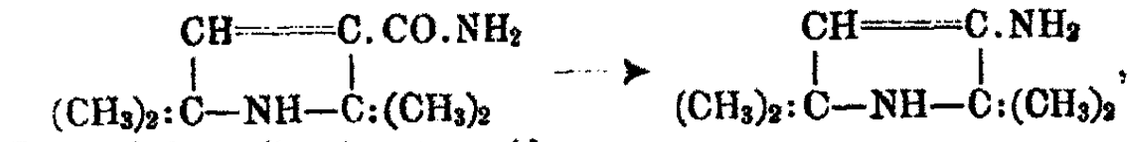
Basel, Prof. Nietzki's Laboratorium an der Universität,
Bonn, Universitätslaboratorium.

352. H. Pauly und C. Boehm: Ueber das β-Ketotetramethylpyrrolidin.

[IV. (vorläufige) Mittheilung über Pyrrolin und Pyrrolidin-Derivate aus Triacetonamin.]

(Eingegangen am 6. Juli 1901.)

Unterbromigsaures Kali formt das Amid der in Nachbarstellung zum Carboxyl ungesättigten Tetramethylpyrrolincarbonsäure[1]) nicht, wie man erwarten könnte, analog der Bildung des Aminotetramethylpyrrolidins aus dem Amid der Tetramethylpyrrolidincarbonsäure (siehe die vorige Abhandlung) in Aminotetramethylpyrrolin,

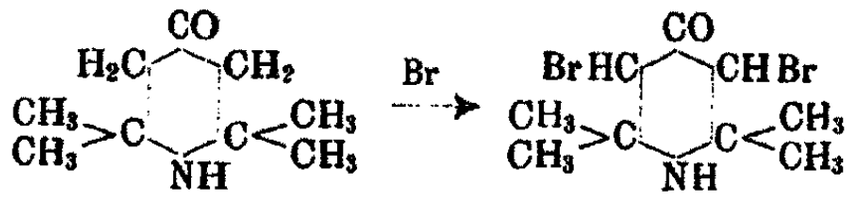


Tetramethylpyrrolincarbonsäureamid

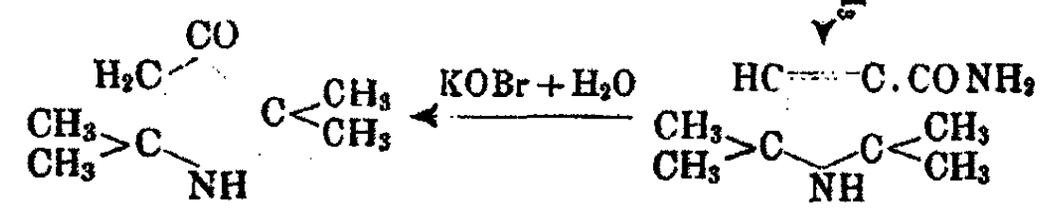
um, sondern unter Abspaltung von Ammoniak und Aufnahme von Wasser in ein Pyrrolidinderivat, nämlich in das β-Keto-α-α'-tetramethylpyrrolidin oder Tetramethyl-β-pyrrolidon. Diese Reaction ist das Endglied einer Kette von Umwandlungen, durch welche man aus dem γ-Ketotetramethylpiperidin, dem Triacetonamin, zu dessen niedrigerem Ringhomologen, als welches das β-Ketotetramethylpyrrolidin anzusehen ist, gelangen kann. Als Zwischenglieder

[1]) Diese Berichte 32, 2000 [1899].

fungiren das Dibromtriacetonamin[1]) und das Amid der Tetramethylpyrrolincarbonsäure, wie folgendes Schema zeigt:

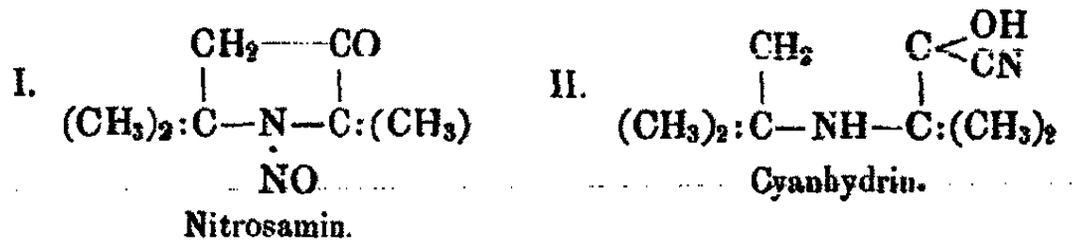


Triacetonamin (γ-Ketotetramethylpiperidin) — Dibromtriacetonamin



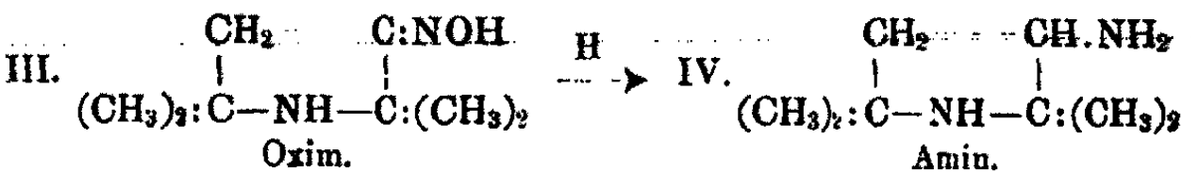
β-Ketotetramethylpyrrolidin — Amid der Tetramethylpyrrolincarbonsäure.

Das Tetramethyl-β-pyrrolidon ist eine bewegliche, mit Wasserdampf sehr flüchtige Flüssigkeit vom Sdp. 175°, die im Gegensatz zu den α-Pyrrolidonen die Eigenschaften eines secundären Amins mit denen eines Ketons verbindet und daher dem Triacetonamin sehr ähnlich ist. Es liefert eine Reihe meist durch Leichtlöslichkeit in Wasser gekennzeichneter Salze. Mit Natriumnitrit setzt sich sein Chlorhydrat zum Nitrosamin (I), haarfeine, filzige, blassgelbe Nadeln, Schmp. 75.5—76°, mit Cyankalium zu dem leicht zersetzlichen Cyanhydrin (II), in Wasser fast unlösliche, mikroskopisch kleine verwachsene Täfelchen, Schmp. 138°, um.



I. Nitrosamin. — II. Cyanhydrin.

Die Ketonbase vereinigt sich mit Hydroxylamin zu einem Oxim (III), rautenförmige Täfelchen oder schräg abgeschnittene Prismen vom Schmp. 172°, welches bei der Reduction mit Natrium und Alkohol in das in der vorhergehenden Publication beschriebene β-Aminotetramethylpyrrolidin (IV) übergeführt wird.

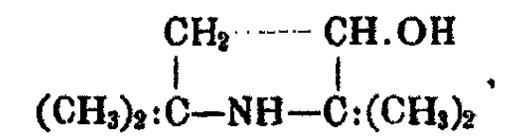


III. Oxim. — IV. Amin.

[1]) Diese Berichte 31, 668 [1897].

Durch Natriumamalgam wird das Pyrrolidon in eine um zwei Wasserstoffe reichere Base $C_8H_{17}NO$ und in überwiegender Menge in eine um vier Wasserstoffatome reichere Base $C_8H_{19}NO$ verwandelt.

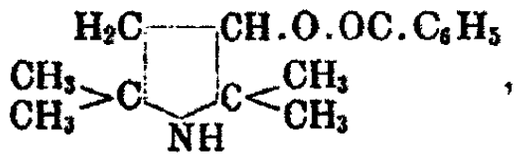
Erstere ist β-Hydroxytetramethylpyrrolidin,



rechtwinklige Tafeln, Schmp. 71°, Sdp. 90—91° unter 11.5 mm.

Letztere verdankt wahrscheinlich einer Aufspaltung des Ringes bei der Reduction ihre Existenz, doch haben wir ihre Formel bis jetzt noch nicht ermittelt. Sie bildet centrisch gruppirte Prismen, Schmp. 26°, Sdp. 87.8—88° unter 11.5 mm. Die Basen entstehen stets in wechselnden Mengen neben einander und können in Folge der verschiedenen Löslichkeit ihrer Chlorhydrate in Aceton leicht getrennt werden.

Von physiologischem Interesse ist, dass der Benzoësäureester des Alkamins,



ein kräftiges locales Anaestheticum, wie das Eucaïn B[1]), und der Mandelsäureester ein wenn auch nur sehr schwaches Mydriaticum ist (Dr. Hildebrandt). Es ergänzt dies unsere Kenntnisse über das Pyrrolidin insofern, als daraus hervorgeht, dass das Pyrrolidin und seine Derivate nicht nur in chemischer, sondern auch in physiologischer Hinsicht die Analoga des Piperidins und seiner Derivate sind[2]).

Nähere Mittheilungen sollen in Liebig's Annalen gemacht werden.

Basel und Bonn.

---

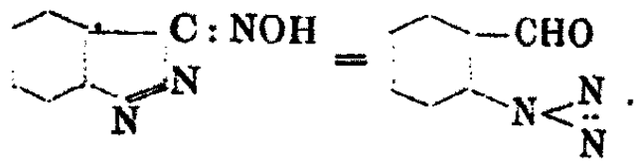
[1]) Chem. Centralblatt 1897 I, 610, 1217; II, 597.

[2]) Auch Pyrrolidin selbst verhält sich dem thierischen Organismus gegenüber sehr ähnlich dem Piperidin (Privatmittheilung von Dr. Hildebrandt).

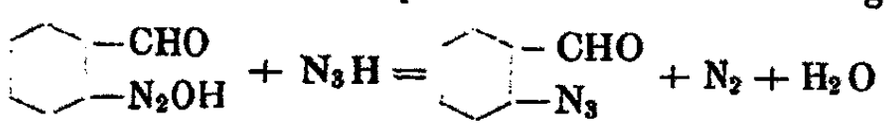
353. Eugen Bamberger und Ed. Demuth: Synthese des Orthoazidobenzaldehyds.

(Eingegangen am 8. Juli 1901.)

Wie kürzlich [1]) mitgetheilt worden ist, lagert sich Indiazonoxim unter der Einwirkung von Alkalien oder auch von kochendem Wasser in Orthoazidobenzaldehyd (Aldehydodiazobenzolimid) um:



Die Natur des Umlagerungsproducts wurde auf indirecte Weise aufgeklärt, da sich der zunächst darbietende Weg seines Aufbaus aus dem Diazoniumperbromid des Orthoamidobenzaldehyds und Ammoniak als ungangbar erwies [2]). Obwohl die indirecte Constitutionsbestimmung von zwingender Beweiskraft war, wünschten wir dieselbe doch durch eine einwandfreie Synthese zu controlliren, zumal es sich um den Vertreter einer bisher unbekannten Körperklasse handelte. Wir erreichten dieses Ziel unter Anwendung des von Noelting und Michel bei der Darstellung des Azidobenzols (Diazobenzolimids) aus Stickstoffwasserstoff und Diazobenzol benutzten Princips [3]). Durch Combination von diazotirten Orthoamidobenzaldehyd mit Stickstoffwasserstoffsäure erhält man 93 pCt. der nach der Gleichung:



zu erwartenden Menge an reinem Orthoazidobenzaldehyd; derselbe erwies sich mit dem Umlagerungsproduct des Indiazonoxims identisch.

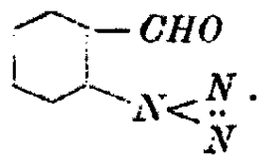
Ein quantitativ so befriedigendes Resultat erzielten wir allerdings erst durch eine kleine Modification der Noelting-Michel'schen Methode; wir brachten nämlich die reagirenden Stoffe nicht in mineralsaurer, sondern in essigsaurer Lösung zusammen und vermehrten auf diese Weise die Zahl der (nach den Erfahrungen der Diazochemie wohl als Träger der Reaction zu betrachtenden) elektrisch neutralen Diazohydroxydmolekeln $C_6H_4{<}^{CHO}_{N_2.OH}$. Noelting und Michel haben bei ihren Arylirungen der Stickstoffwasserstoffsäure auch in mineralsaurer Lösung befriedigende Ausbeuten erzielt.

---

[1]) Diese Berichte 34, 1309 [1901]. In dieser Arbeit ist ein sinnentstellender Druckfehler: S. 1331, Z. 4 von oben ist das Wort »erstarrt« zu streichen. Ferner muss es S. 1327, Z. 11 von unten statt 0.3171 g heissen: »0.1371 g«.

[2]) loc. cit. S. 1310 u. 1338.

[3]) Diese Berichte 26, 86 [1893].

Orthoazidobenzaldehyd, 

0.5 g Orthoamidobenzaldehyd wurden in früher [1]) angegebener Weise unter Anwendung von Eisessig und concentrirter Salzsäure diazotirt, bis zur Auflösung des ausgeschiedenen Kochsalzes mit Wasser verdünnt und dann mit der äquimolekularen Menge (0.27 g) Stickstoffnatrium unterhalb 0° versetzt. Die Reaction machte sich durch lebhafte Stickstoffentwickelung bemerkbar. Nach 15-stündigem Stehen im Eisschrank wurde die Lösung verarbeitet; sie ergab neben Salicylaldehyd [2]) nur 0.15 g des in der Ueberschrift bezeichneten Körpers.

Ein viel günstigeres Resultat wird erreicht, wenn man der aus aus 0.6 g Orthoamidobenzaldehyd bereiteten, mit Chlornatrium durchsetzten Diazoniumlösung (ohne vorherige Verdünnung) bei etwa — 5° zunächst ein halbes Gramm in wenig Wasser befindliches Stickstoffnatrium und darauf so lange tropfenweis concentrirtes Kaliumacetat hinzufügt, bis die Flüssigkeit nicht mehr aufschäumt; man bemerkt deutlich, wie die Stickstoffentwickelung bei Zugabe des essigsauren Salzes mit erneuter Lebhaftigkeit beginnt. Nachdem die Lösung drei Stunden in Eis gestanden hat, wird sie erschöpfend ausgeäthert und der Extract (nach Beseitigung der Essigsäure und Stickstoffwasserstoffsäure mittels Natron und nach dem Trocknen mit Pottasche) unter Benutzung einer Bredt'schen Colonne vom Lösungsmittel durch Destillation befreit. Der Aetherrückstand erstarrt in kurzer Zeit vollständig zu prachtvollen, dicken, stark lichtbrechenden Krystallplatten von chemisch reinem Orthoazidobenzaldehyd (Schmp. 37.5°), welcher sich bei directem Vergleich mit dem Umlagerungsproduct des Indiazonoxims identisch erweist. Ausbeute 0.68 g.

0.0660 g Sbst.: 17.4 ccm N (21°, 725 mm).

$C_7H_5N_3O$. Ber. N 28.6. Gef. N 28.55.

Zum Ueberfluss wurde der Aldehyd noch in Form des früher von uns beschriebenen *p*-Nitrophenylhydrazons identificirt: orangerothe, seideglänzende Nadeln vom constanten Schmp. 191—192° (corr.), in alkoholischem Kali und in warmer, nicht zu verdünnter, wässriger Aetzlauge unter Salzbildung mit violetrother Farbe löslich.

Ueber die Resultate unserer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung der Orthoazidoaldehyde hoffen wir bald berichten zu können.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium d. eidgenöss. Polytechnicums.

[1]) Diese Berichte 34, 1388 [1901].

[2]) Welcher sich beim Stehen der durch Ausäthern vom Azidobenzaldehyd befreiten Lösung abschied.

354. L. Marchlewski und J. Sosnowski: Zur Kenntniss des Isatins und seiner Derivate.

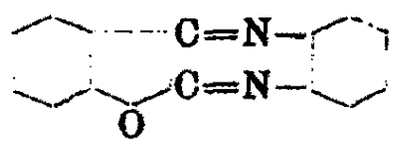
(8. Mittheilung.)

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau.)

(Eingegangen am 2. Juli 1901.)

Ueber Cumarophenazine.

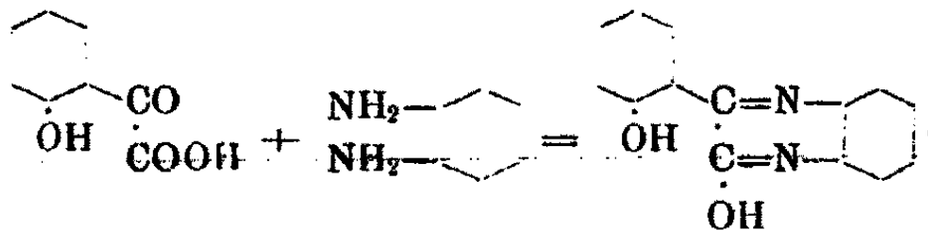
In einer der vorhergehenden[1]), gleich betitelten Abhandlungen haben wir eine Reaction beschrieben, die von dem aus Acetylisatin und *o*-Phenylendiamin darstellbaren *o*-Aminophenylhydroxychinoxalin zu einem Körper führte, dem die Constitutionsformel



zugeschrieben wurde und der den Namen Cumarophenazin erhielt. Wir sind jetzt in der Lage, weitere, und wie wir glauben, endgültige Beweise für die vorgeschlagene Formel zu liefern.

Wie bereits beschrieben, verwandelt sich Cumarophenazin bei anhaltendem Kochen mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydroxyd in eine Verbindung, die wir als *o*-Hydroxyphenyl-Hydroxychinoxalin auffassten. Eine umgekehrte Umwandlung gelang uns damals nicht. Dass Cumarophenazin bei der erwähnten Behandlung wirklich Dihydroxychinoxalin liefert, liess sich direct auf folgende Art beweisen. Wird Isatinsäure diazotirt und die entstehende Diazoverbindung mit angesäuertem Wasser gekocht, so erhält man eine Säure, die nichts anderes sein kann, als die noch unbekannte *o*-Hydroxybenzoylameisensäure

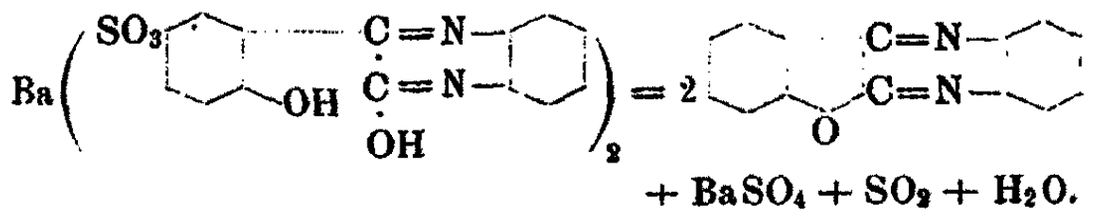
Wird letztere mit *o*-Phenylendiaminchlorhydrat erhitzt, so entsteht sofort ein Körper, der identisch mit dem oben erwähnten Umwandlungsproduct des Cumarophenazins ist. Die Reaction verläuft offenbar wie folgt:



Die Umwandlung des *o*-Hydroxyphenylhydroxychinoxalins in Cumarophenazin erfolgt leicht, wenn man das Baryumsalz der früher

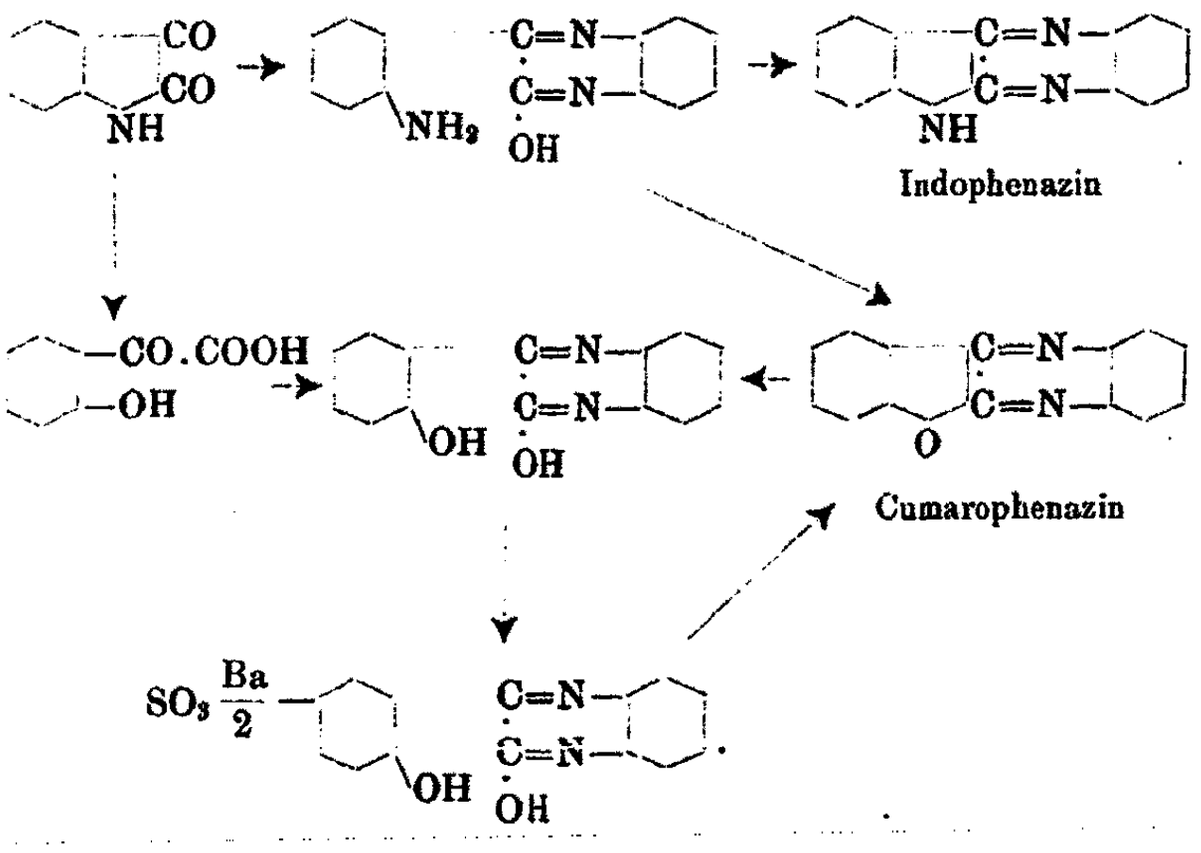
[1]) Diese Berichte 34, 1108 [1901].

beschriebenen Sulfosäure dieser Chinoxalinverbindung der trockenen Destillation unterwirft; es bildet sich ein Sublimat, welches nach entsprechender Reinigung sämmtliche Eigenschaften des Cumarophenazins besitzt. Die Umsetzung kann wie folgt formulirt werden:



$$+ BaSO_4 + SO_2 + H_2O.$$

Die beschriebenen Umwandlungen des Isatins sind in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt:



Diazotirung der Isatinsäure und Bildung der *o*-Hydroxybenzoylameisensäure.

Isatin wurde in einer die äquivalente Menge Natriumhydroxyd enthaltenden Lauge gelöst, 15 Minuten gekocht, auf 0° abgekühlt, vorsichtig mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt und bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur diazotirt. Die salpetrige Säure wird hierbei schnell verbraucht, aber ein mitunter starkes Schäumen ist nicht zu vermeiden. Fast die theoretische Menge Natriumnitrit wurde verbraucht. Die Diazolösung wurde sodann in eine kochende Lösung von Schwefelsäure eingetragen. Nach beendigter Stickstoffentwickelung wurde die Lösung abgekühlt und mit Aether extrahirt. Es resultirte ein gelbbraun gefärbter Extract. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein

stark sauer reagirender brauner Syrup. Letzterer wurde in Wasser gelöst, mit Natriumcarbonat neutralisirt und zur Trockne eingedampft. Das rohe Natriumsalz wurde in der Wärme wiederholt mit kleinen Mengen starken Alkohols ausgezogen. Die dunkelbraunen Verunreinigungen gingen zum grössten Theil in Lösung. Das rückständige, hell bräunlich gelb gefärbte Natriumsalz wurde in Wasser gelöst und zur Darstellung der Chinoxalinabkömmlinge ohne Weiteres benutzt.

o-Hydroxyphenylhydroxychinoxalin aus *o*-Hydroxybenzoylameisensäure.

Wird die wässrige Lösung des Natriumsalzes der *o*-Hydroxybenzoylameisensäure mit Essigsäure angesäuert, aufgekocht und mit *o*-Phenylendiaminchlorhydratlösung versetzt, so entsteht sofort ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der nach dem Abfiltriren aus Alkohol krystallisirt wurde. Es wurden so prächtige, gelbe Nädelchen erhalten, die bei 296° schmolzen, sich schwer in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in Aether, Benzol und Chloroform, hingegen ziemlich leicht in siedendem Alkohol lösten. Die Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure war rothbraun und wurde beim Erwärmen heller, wobei eine Sulfosäure gebildet wurde. Kurz, die Substanz verhielt sich genau so, wie die früher unter demselben Namen beschriebene durch Kochen des Cumarophenazins mit Natriumhydroxyd erhaltene.

$C_{14}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 11.77. Gef. N 11.59.

Umwandlung des *o*-Hydroxyphenylhydroxychinoxalins in Cumarophenazin.

Wird das Baryumsalz der Sulfosäure des *o*-Hydroxyphenylhydroxychinoxalins der trockenen Destillation unterworfen, so entsteht ein krystallinisches, gelbes Sublimat, welches bei näherer Untersuchung sich als identisch mit Cumarophenazin erwies. Das Sublimat wurde zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so hellgelb gefärbte Nädelchen erhalten, deren Farbe nicht unbedeutend heller war, als die des aus *o*-Aminophenylhydroxychinoxalin erhaltenen Cumarophenazin. Dieser Umstand deutete darauf hin, dass es doch vielleicht gelingt, Cumarophenazin ebenso weiss zu erhalten, wie sein früher beschriebenes höheres Homologes. Es gelang auch durch mehrmaliges Umkrystallisiren des genannten Sublimats mit Zuhülfenahme von Thierkohle vollständig weisse Kryställchen zu erhalten. Daraufhin wurde auch ein nach dem früheren Verfahren erhaltenes, gelblich gefärbtes Cumarophenazinpräparat demselben Reinigungsprocess unterworfen und in der That schliesslich ebenfalls, obwohl mit grossen Verlusten, als vollständig weisse Krystallmasse erhalten. Der Vergleich der Letzteren mit der aus dem *o*-Hydroxyphenylhydroxychinoxalin

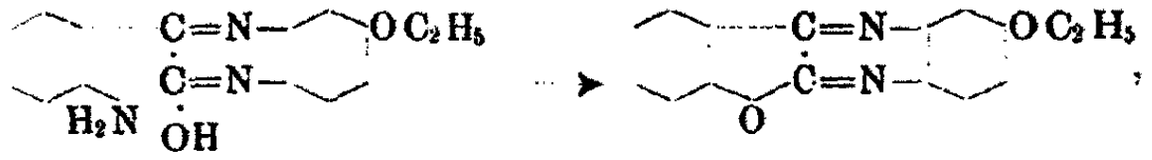
erhaltenen zeigte vollständige Uebereinstimmung. An demselben Thermometer gleichzeitig erhitzt, schmolzen beide Präparate bei 173.5°, also etwas höher als früher angegeben. Die Lösungsverhältnisse beider Präparate in organischen Lösungsmitteln, Säuren etc. waren in beiden Fällen die gleichen.

0.1048 g Sbst.: 12.2 ccm N (24°, 947 mm).

$C_{14}H_8N_2O$. Ber. N 12.73. Gef. N 12.82.

Aethoxycumarophenazin.

Wird das von dem einen von uns und L. G. Radcliffe[1]) beschriebene, in Alkali lösliche Verseifungsproduct des Condensationsproductes von Acetylisatin mit Aethoxy-*o*-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung mit Natriumnitrit bei Anwesenheit von Salzsäure behandelt, so wird ein Körper erhalten, der als Aethoxycumarophenazin zu betrachten ist. Die Reaction verläuft gemäss dem Schema:



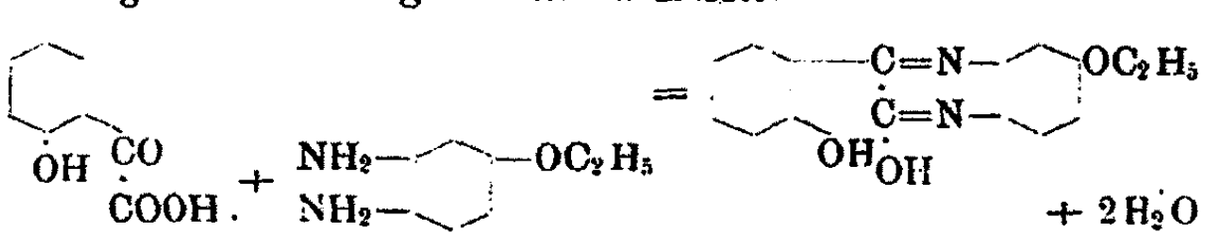
wobei, da das Ausgangsmaterial höchst wahrscheinlich ein Gemisch von zwei Isomeren ist, auch nur ein Gemisch von zwei Stellungsisomeren (in Bezug auf die Aethoxygruppe) entsteht, deren Trennung auf grosse Schwierigkeiten stossen dürfte. Bezüglich des Reactionsverlaufes ist Folgendes zu sagen. Die alkoholische siedende Lösung des *o*-Aminophenylhydroxyäthoxychinoxalins, mit Salzsäure versetzt, giebt eine weisse Fällung des Chlorhydrates. Wird nun eine wässrige Lösung von Natriumnitrit hinzugesetzt, so wird die Farbe der Mischung vorübergehend dunkelrothbraun und bald darauf hellgelb. Wasser, zu der Lösung hinzugesetzt, verursacht eine hellgelbe Fällung des Aethoxycumarophenazins. Um Letzteres ganz rein zu erhalten, verfährt man wie folgt. Das Rohproduct wird zunächst mit kalter verdünnter Natronlauge ausgezogen, wobei eine geringe Menge in Lösung geht. Der Rückstand wird nach gründlichem Auswaschen mit heissem Wasser mehrere Mal aus siedendem, ein wenig verdünntem Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt. Erst nach siebenmaligem Umkrystallisiren, wodurch natürlich grosse Verluste verursacht wurden, gelingt es, ein ganz rein weisses Präparat zu erhalten. Aethoxycumarophenazin schmilzt bei 162.5°. Es bildet feine, weisse Nädelchen, die sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht lösen. Die Lösungen, besonders die in Chloroform, fluoresciren bläulich.

$C_{16}H_{12}N_2O_2$. Ber. N 10.60. Gef. N 10.75.

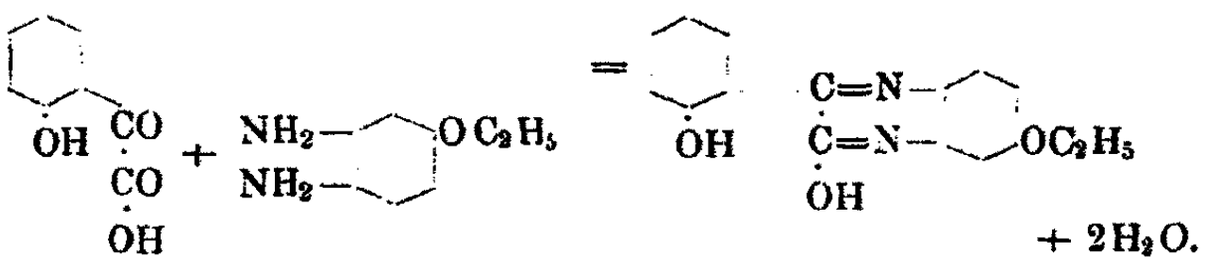
[1]) Diese Berichte 32, 1869 [1899]. Der Körper wurde damals noch als ein Phenimesatin betrachtet.

o-Hydroxyphenyl-Hydroxy-Aethoxychinoxalin.

Wird *o*-Hydroxybenzoylameisensäure mit Aethoxy-*o*-Phenylendiaminchlorhydrat in wässriger Lösung gekocht, so bildet sich sehr bald ein gelber Niederschlag, der zur Reinigung mehrere Mal aus Alkohol und Essigsäure umkrystallisirt wird. Man erhält schliesslich einen in gelben Nädelchen krystallisirenden Körper, der gemäss einer der folgenden Gleichungen entstehen musste:



oder



Es ist natürlich auch hier nicht ausgeschlossen, dass ein Gemisch zweier, sich sehr ähnlich verhaltender Isomeren gebildet wird.

o-Hydroxyphenylhydroxyäthoxychinoxalin schmilzt bei 242—243°, löst sich, wie zu erwarten, leicht in wässrigen Alkalien auf und wird aus den entstehenden Lösungen durch Essigsäure gefällt. In kaltem Alkohol löst es sich ziemlich schwer, leichter in siedendem Chloroform, Eisessig und Aether nehmen es leicht auf, Benzol schwer. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit dunkel rothbrauner Farbe auf, die beim Erhitzen nicht wesentlich verändert wird, wobei aber eine in Wasser leicht lösliche Sulfosäure gebildet wird.

$C_{16}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 9.93. Gef. N 10.20.

Mit dem Studium der *o*-Hydroxybenzoylameisensäure sind wir zur Zeit beschäftigt; hoffentlich wird es gelingen, das besonders interessante Anhydrid derselben zu gewinnen.

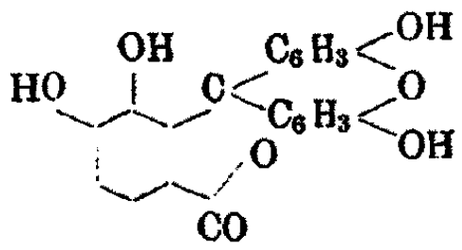
Krakau, im Juli 1901.

355. C. Liebermann: Ueber Dioxyfluoresceïn.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bekanntlich färben völlig reines Fluoresceïn und Eosin die oxydischen Beizen nicht an, weil sie keine hierfür geeignete Stellung der Hydroxyle besitzen. Bei den sonstigen prächtigen Färbe- und Fluorescenz-Erscheinungen dieser beiden Farbstoffe war es daher längst mein Wunsch, irgend ein Fluoresceïn darzustellen, welches bei noch vorhandenem Fluoresceïncharakter zwei orthoständige Hydroxyle enthielte, um zu sehen, wie sich die genannten Effecte bei der Beizfärberei ausdrücken würden.

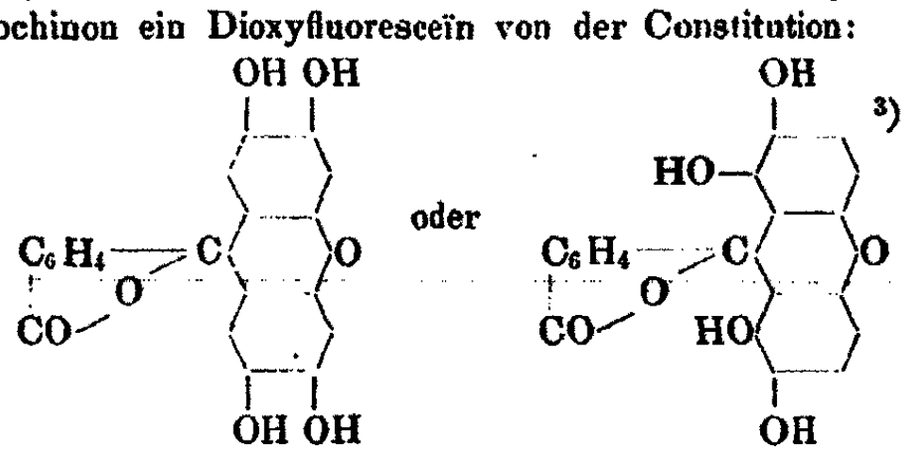
Von diesem Gesichtspunkte aus stellte ich vor mehreren Jahren Fluoresceïne mit Hülfe von Hemipinsäure und Norhemipinsäure dar, und constatirte auch, dass das Fluoresceïn der letzteren Säure, welches ein Dioxyfluoresceïn von der Constitution:



sein muss, thatsächlich die oxydischen Beizen (Thonerde goldgelb, Eisen dunkelbraun, sowie das zugehörige Eosin die Thonerdebeize rosa) färbt. Da aber die Färbungen nichts besonders Bemerkenswerthes darboten, namentlich aber nennenswerthe Mengen Norhemipinsäure auch nach dem Verfahren von Freund und Horst[1]) sich nicht beschaffen lassen, so gab ich die Untersuchung auf und habe auch die Producte nicht analysirt.

Vor 3 Jahren hat sich nun Thiele[2]) das Verdienst erworben, das Oxyhydrochinon und dessen Triacetat unschwer zugänglich gemacht zu haben. Da man das Oxyhydrochinon ebenso gut als Oxyresorcin bezeichnen kann, liess sich mit dieser Substanz eine Antwort auf die oben gestellten Fragen erwarten.

Dioxyfluoresceïn, $C_{20}H_{12}O_7$. Mit Phtalsäureanhydrid sollte Oxyhydrochinon ein Dioxyfluoresceïn von der Constitution:



[1]) Diese Berichte 27, 335 [1894]. [2]) Diese Berichte 31, 1247 [1898].

[3]) Selbstverständlich kann dafür auch die chinoïde Formel gesetzt werden: siehe weiter unten.

geben, in welchem 2 Paare orthoständiger Hydroxyle. bei Annahme der chinoïden Formel je 1 Paar, vorkommen. Diese Verbindung sollte daher sowohl oxydische Beizen als auch thierische Faser direct färben.

Der Versuch hat alle diese Erwartungen erfüllt. Genau nach der von A. v. Baeyer für die Darstellung des gewöhnlichen Fluoresceïns angegebenen Methode erhält man das Dioxyfluoresceïn sehr leicht und in guter Ausbeute. Zur Entfernung der noch vorhandenen Phtalsäure kocht man mehrmals mit viel Wasser aus und krystallisirt dann aus Alkohol unter Wasserzusatz, wodurch man die Substanz in kleinen, goldgrün schimmernden, mikroskopischen Blättchen erhält.

0.1710 g Sbst.: 0.4115 g CO_2, 0.0583 g H_2O.

$C_{20}H_{12}O_7$. Ber. C 65.93, H 3.30.

Gef. » 65.64, » 3.78.

In Alkohol löst sich die Substanz mit stark gelbgrüner Fluorescenz. Alkali giebt eine prächtig kirschrothe, nicht fluorescirende[1]) Lösung, die auch im Ueberschuss des Alkalis roth bleibt, wobei sich Galleïn bekanntlich blau löst. Aus der alkalischen Lösung fällen Mineralsäuren die Substanz nur sehr spärlich, doch bewirkt Zusatz von Kochsalz die weitere, wenn auch nicht ganz vollständige, Fällung. In der Färberei verhalten sich diese Fällungen, sowie die nicht erst in Alkali gelöste Verbindung völlig gleich. Conc. Schwefelsäure löst mit rein kanariengelber Farbe; diese sowie die Fluorescenzerscheinung der alkoholischen Lösung sind wichtig, weil sie zeigen, dass in der Reaction von Phtalsäureanhydrid und Oxyhydrochinon nicht etwa Purpurin entsteht, dessen gleichzeitige Bildung wenigstens nicht undenkbar wäre, und das fast dieselben Analysenzahlen verlangt. Mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man sehr leicht das

Tetraacetat des Dioxyfluoresceïns, $C_{20}H_8(OC_2H_3O)_4O_3$.

Schwach gelbliche mikroskopische Prismen. Schmp. 264° (u. Z.).

In Alkohol ist die Verbindung schwer, leichter in heissem Eisessig löslich und daraus durch vorsichtigen Wasserzusatz fällbar.

0.1808 g Sbst.: 0.4184 g CO_2, 0.0618 g H_2O.

$C_{28}H_{20}O_{11}$. Ber. C 63.16, H 3.76.

Gef. » 63.11, » 3.98.

Schwach alkalisches Wasser lässt sie in der Kälte einige Zeit unzersetzt und färbt sich nicht. Ihre alkoholische Lösung fluorescirt nicht. Sehr schön kann man letzteren Unterschied vom Dioxyfluoresceïn zeigen, wenn man die heisse alkoholische Lösung der Acetylverbindung mit einigen Tropfen Alkali versetzt, wobei sofortige Entacetylirung

[1]) Bei äusserster Verdünnung mit Alkohol wird eine schwache Fluorescenz bemerkbar, vielleicht von der Dissociation des Salzes herrührend.

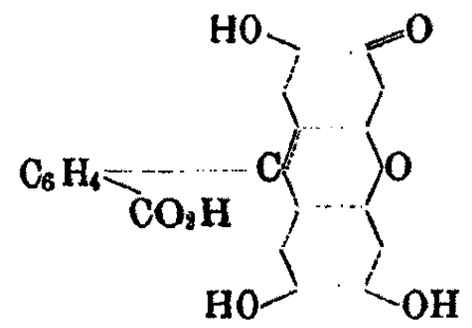
unter Rothfärbung eintritt, und dann ansäuert, wonach prächtige Fluorescenz erfolgt.

Dioxyfluoresceïn lässt sich auch aus dem Oxyhydrochinontriacetat, welches man bei Thiele's Synthese des Oxyhydrochinons als noch leichter beschaffbare Vorstufe erhält, direct darstellen. Man muss dann der Mischung von ca. 10 Gew.-Th. Triacetat und 7 Gew.-Th. Phtalsäureanhydrid etwa 4 Gew.-Th. conc. Schwefelsäure zusetzen und die Schmelze nur einige Minuten gegen 145° verlaufen lassen Die Ausbeute ist auch hier reichlich, das Product aber etwas schwerer zu reinigen. Beim Auskochen der Schmelze mit Wasser geht sehr viel in Lösung, sodass nur ein Theil des gebildeten Farbstoffes zurückbleibt. Eine grosse Menge desselben scheidet sich bei mehrtägigem Stehen des tiefdunkeln Filtrats aus. Schliesslich wird der abgeschiedene Farbstoff durch Essigäther vom Reste der Phtalsäure befreit und dann für sich aus Alkohol umkrystallisirt, wobei ein zweiter alkoholunlöslicher Farbstoff zurückbleibt. Der Letztere löst sich in Alkali mit blauer Farbe und stellt vielleicht das zugehörige Cörulein dar. Offenbar entsteht dieser letztere Farbstoff durch die weitergehende Einwirkung der bei der Darstellung zugesetzten Schwefelsäure; denn er kann auch durch vorsichtiges Erwärmen des Dioxyfluoresceïns mit conc. Schwefelsäure direct erhalten werden.

Ungebeizte Wolle und Seide färbt das vorstehend beschriebene Dioxyfluoresceïn orange. Vor allem erweist es sich aber auf Baumwolle als ein ausgezeichneter Beizenfarbstoff, sowohl was die Schönheit der Farbentöne, als ihre Echtheit anbetrifft. Thonerde giebt hier ein leuchtendes Orange, Eisenbeize ein lebhaftes Violet, Chrombeize rosenroth. Die Fluorescenzerscheinungen des Farbstoffs kommen bei dieser Färberei nicht zur Geltung. Gegen Seife halten die Farben sehr gut. Wäre das Oxyhydrochinon billiger herzustellen, — was keineswegs ausser dem Bereich der chemischen Möglichkeit liegt, — so würde sich die Färbetechnik dieses schönen Farbstoffs wohl sicher bemächtigen.

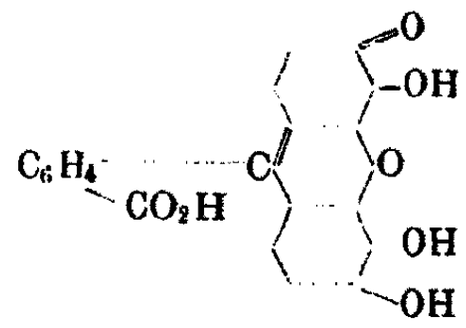
Auffallend ist das grosse Anfallvermögen des Dioxyfluoresceïns auf Beizen, in Folge dessen die Färberei desselben schon in der Kälte ziemlich weit fortschreitet. In Folge dessen färbt das Dioxyfluoresceïn bei Siedehitze auch den weissen Grund des Stoffs sehr stark ein, und man darf daher nicht bei höherer Temperatur als 50—60° färben. Das Gleiche gilt übrigens für das Galleïn. Diese ausgeprägte Färbekraft lässt sich bei Annahme der obigen lactonartigen Formel des Dioxyfluoresceïns dadurch verstehen, dass in demselben zwei Paar orthoständiger Hydroxylgruppen vorhanden sind. Brauchbarer als die »lactoïden« erscheinen mir aber in dieser Farbstoff-

gruppe die neuerlich aufgekommenen »chinoïden« Formeln, wonach die Verbindung als



zu schreiben wäre.

Interessant erscheint ein Vergleich der Färbeeigenschaften des Dioxyfluoresceïns mit denen des Galleïns und des Phloroglucinphtaleïns. Namentlich beim Galleïn ist man zu einem solchen Vergleich jetzt berechtigt, da nach den neueren Arbeiten von Orndorff und Brewer[1]) die Rohformel des Galleïns doch die gleiche wie die des Dioxyfluoresceïns nämlich $C_{20}H_{12}O_7$ zu sein scheint, wie sie auch Baeyer[2]) bei der Entdeckung des Galleïns annahm und die erst später durch die Arbeiten von Buchka[3]) durch $C_{20}H_{10}O_7$ ersetzt worden ist. Obwohl die Arbeiten von Orndorff und Brewer für die endgültige Beurtheilung noch nicht ausführlich genug vorliegen, scheint mir ihre Formel des Galleïns:



doch von grosser Wahrscheinlichkeit. Dann erscheint der abgeänderte Farbenton der Beizfärbung des Galleïns (Thonerde rothviolett, Eisenoxyd dunkelblauviolet) als eine Folge der andersartigen (gehäuften) Hydroxylstellung[4]), womit vielleicht auch das Fehlen der — ja sehr difficilen — Fluorescenz im Galleïn in Beziehung steht.

Vom Phloroglucinphtaleïn ist es mir fraglich, ob Link[5]) es im reinen Zustand in Händen hatte. Die scharfe Trennung von der Phtalsäure und endgültige Reinigung ist hier recht schwierig, und ich bin noch mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt. Festgestellt

---

[1]) Am. Chem. Journ. 23, 429 [1900].

[2]) Diese Berichte 4, 663 [1871]. [3]) Ann. d. Chem. 209, 249 [1881].

[4]) Ein ähnliches Verhältnis der Verschiedenheit der Beizfarben besteht zwischen Purpurin (Thonerdebeize roth) und Anthragallol (Thonerdebeize braun).

[5]) Diese Berichte 13, 1652 [1880].

habe ich aber, dass das so entstehende Phtaleïn, das ja ebenfalls die Formel $C_{20}H_{12}O_7$ eines Dioxyfluoresceïns besitzen soll, die oxydischen Beitzen nicht anfärbt, ganz in Uebereinstimmung damit, dass in ihm, vom Phloroglucin her, kein Paar orthoständiger Hydroxyle vorhanden sein kann.

Von dem Dioxyfluoresceïn aus Oxyhydrochinon habe ich auch noch das Bromsubstitutionsproduct (Dioxyeosin) dargestellt. In Eisessiglösung bildet es sich nur langsam; durch seine viel schwerere Löslichkeit in Eisessig lässt es sich vom unveränderten Ausgangsmaterial trennen, indem es aus dem Eisessig zuerst in grüngoldigen, mikroskopischen Prismen auskrystallisirt. Der vorläufigen Analyse nach, die aber noch der Bestätigung bedarf, scheint es kein Tetrabrom-, sondern ein Dibrom-Dioxyfluoresceïn zu sein. Die Farbe seiner Alkalilösung ist von der des Dioxyfluoresceïns nicht sehr verschieden. Die Beize färbt es, wie vorauszusehen, beträchtlich röther, doch ist der Unterschied weniger gross, als ich erwartet hatte.

Ich beabsichtige, nach den Ferien das Dioxyfluoresceïn einer etwas genaueren Durcharbeitung zu unterziehen [1]).

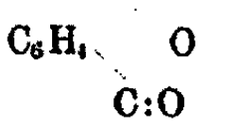
Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

356. A. Eibner und E. Simon: Zur Constitution des *p*-Toluchinophtalons.

[Mittheilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 8. Juli 1901.)

Die Frage der Constitution des Chinophtalons ist durch eine vor Kurzem von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit O. Lange [2]) veröffentlichte Abhandlung zu Gunsten der asymmetrischen Formel

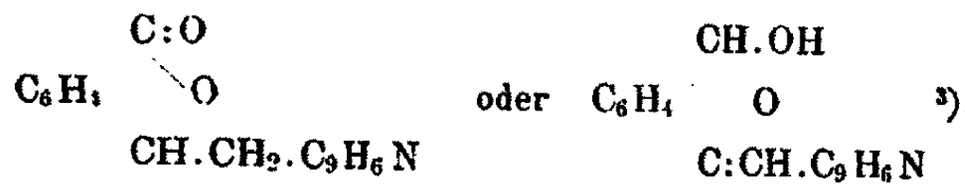


gelöst worden. Die Art der Beweisführung für die Richtigkeit der-

[1]) Nachdem diese Arbeit an die Redaction der Berichte abgesandt war, theilte mir Hr. W. Feuerstein, Assistent an der Chemieschule zu Mülhausen i. Els., durch die Anzeige meines Vortrages über Dioxyfluoresceïn aufmerksam gemacht, unter Uebersendung von Färbeproben brieflich mit, dass auch er ein Dioxyfluoresceïn — aus Oxyhydrochinon (demnach dasselbe wie oben: Liebermann) — gewonnen habe. Die Arbeit des Hrn. Feuerstein wird voraussichtlich im nächsten Heft der »Berichte« erscheinen.

[2]) Ann. d. Chem. 315, 305—356 [1901].

selben war folgende: Das Chinophtalon addirt ähnlich den Phtalidderivaten von Gabriel[1]) Brom und (NO_2), enthält daher wie diese eine Kohlenstoffdoppelbindung; es entsteht ferner aus Chinaldin und Phtalylchlorid, dessen asymmetrische Constitution durch A. v. Baeyer bewiesen ist[2]). Bei vorsichtigem Erhitzen molekularer Mengen von Phtalsäureanhydrid und Chinaldin wurde sodann ein den Ladenburg'schen Alkinen vergleichbares Additionsproduct erhalten, das bei höherer Temperatur in Chinophtalon übergeht. Endlich konnte das asymmetrisch zusammengesetzte Monophtalidylchinaldin von R. Nencki,

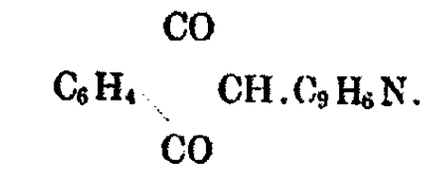


oder

[3]),

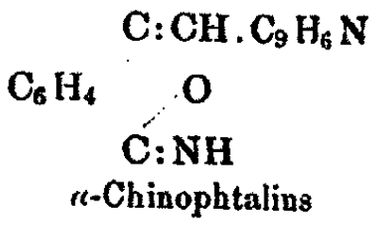
durch Anwendung von Brom in Chinophtalon verwandelt werden.

Diesen directen Beweisen für die asymmetrische Formel des Chinophtalons aus seinen Reactionen und Bildungsweisen folgten indirecte, durch welche erwiesen wurde, dass das Chinophtalon vom Schmp. 234° nicht die symmetrische oder Indandionformel.



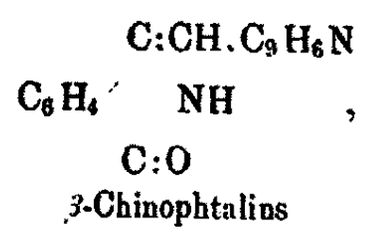
besitzen kann. Die Unfähigkeit desselben, ein Oxim zu bilden, sowie seine Spaltung in Phtalsäure und Chinaldin beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wiesen nämlich darauf hin, dass dieser Farbstoff kein Diketohydrindenderivat sein könne. Es konnte ferner das Chinophtalon auch nicht aus Diketohydrinden und Carbostyril synthetisch erhalten werden.

Den stärksten Beweis gegen die symmetrische Formel des Farbstoffes bildet aber die Existenz zweier isomerer Ammoniakderivate desselben, nämlich des



α-Chinophtalins

und



β-Chinophtalins

und es darf demnach das Chinophtalon vom Schmp. 234° auf Grund seiner Bildungsweisen, Reactionen und Umwandlungen als Phtalidderivat angesehen werden.

[1]) Diese Berichte 17, 2521 [1884]; 18, 2455 [1885]; 19, 837 [1886].

[2]) Diese Berichte 10, 123 [1877]; 12, 642 [1879]; vergl. auch Vongerichten, diese Berichte 13, 418 [1880].

[3]) Nach der Auffassung von A. Eibner: Ann. d. Chem. 315, 324 [1901].

Um den Umfang der Phtaleinreaction kennen zu lernen, haben wir nunmehr u. a. auch das aus dem *p*-Toluchinaldin von Doebner und v. Miller[1]) schon früher von Jacobsen und Reimer[2]) erhaltene *p*-Toluchinophtalon auf seine Constitution untersucht. Der von uns ohne Anwendung von Chlorzink dargestellte Farbstoff besitzt die von genannten Forschern angegebene procentische Zusammensetzung; es hatte also nur ein Methyl desselben und augenscheinlich nicht das benzolständige reagirt.

Wegen der verhältnissmässig schwierigen Beschaffung des *p*-Toluchinaldins mussten wir uns darauf beschränken, mit diesem homologen Phtalon nur die wichtigsten der beim Chinophtalon selbst geführten Beweise für die asymmetrische Formel zu erhalten zu suchen.

Das Ergebniss der folgenden Untersuchungen ist, dass auch das *p*-Toluchinophtalon die asymmetrische Formel besitzt. Es zeigt zunächst, wegen des Vorhandenseins des Methyls, eine etwas geringere Basicität als Chinophtalon. Die Reaction mit Brom in Chloroform schien daher anfangs, wegen Nichtauftreten des bromwasserstoffsauren Salzes als Nebenproduct, anders zu verlaufen als beim Chinophtalon selbst; doch fand der Eine von uns nachträglich, dass auch dieses in Chloroform ein orangerothes Tribromid bildet, das dem des *p*-Toluchinophtalons völlig analog ist.

Die Einwirkung von Brom auf *p*-Toluchinophtalon ergab die bemerkenswerthe Thatsache, dass dieses, wie Chinophtalon selbst, in stark verdünnter, kalter Eisessiglösung bei Darbietung von 2 Atom-Gewichten Brom nicht das Additions-, sondern das Monosubstitutions-Product liefert. Es deutet der Umstand, dass ein Brom-Additionsproduct eines Chinophtalons noch nicht gefunden ist, jedoch nicht darauf hin, dass diese Verbindungen keine Kohlenstoffdoppelbindungen enthalten, sondern er beweist nur, dass die in denselben thatsächlich vorhandenen Doppelbindungen weit entfernt davon sind, typische zu sein.

Das Monobrom-*p*-toluchinophtalon wird auch in sehr eleganter Weise aus dem orangefarbigen Tribromid durch partielle Entbromung mittels heissen Wassers oder kalten Alkohols erhalten. Beim Zusammenbringen mit 2 Atom-Gew. Brom in Chloroform geht ferner das Monobrom-*p*-toluchinophtalon in das oben erwähnte Tribromid über.

Die Tribromide der bisher untersuchten Chinophtalone zeigen in Bezug auf Farbe, sowie die Reactionen mit Wasser und Alkohol eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung mit den Perbromiden des Pyridins und Chinolins und scheinen daher zwei Bromatome in ähnlicher Bindung zu enthalten wie diese[3]). Untersuchungen über diesen

---

[1]) Diese Berichte 16, 2470 [1883]. [2]) Diese Berichte 16, 2662 [1883].

[3]) Ich verdanke diese Auffassung einer freundlichen Anregung meines Collegen, Hrn. Privatdocenten Dr. G. Rohde, welchem ich hierfür auch an dieser Stelle meinen freundlichsten Dank abstatten möchte. A. Eibner.

Gegenstand, welche die Thatsache, dass die erwähnten Tribromide gefärbt sind, zu erklären im stande sein werden, sind im Gange.

Gegen salpetrige Säure zeigte sich das *p*-Toluchinophtalon weit weniger beständig als das Chinophtalon selbst. Dagegen verliefen die Reactionen desselben mit Ammoniak und Anilin, sowie die Condensation von Phtalimid mit *p*-Toluchinaldin in ganz analoger Weise wie beim Chinophtalon.

Experimentelles.

p-Toluchinophtalon, $C_{19}H_{13}O_2N$.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte nach der beim Chinophtalon gegebenen Vorschrift und ohne Anwendung von Chlorzink, sodass eine detaillirte Beschreibung derselben wegfallen kann. Bemerkenswerth ist jedoch, dass die bei der Darstellung von Chinophtalon als Nebenproducte entstehenden braunen, in Alkohol leicht löslichen Substanzen hier in grösserer Menge auftreten und so die Ausbeute an *p*-Toluchinophtalon herabdrücken. Aus je 10 g der Ausgangsmaterialien wurden stets nur 8—10 g reines Phtalon erhalten.

Das *p*-Toluchinophtalon ist in Alkohol und Eisessig beträchtlich schwerer löslich als Chinophtalon; leicht wird es von Benzol und Aceton, am leichtesten von Chloroform aufgenommen. Es krystallisirt aus kochendem Alkohol in sehr langen, dünnen, geraden, goldgelben Nadeln, die bei 231—232° schmelzen (nach Jacobsen und Reimer bei 203°). Schwefelsäure löst auch dieses Phtalon mit blutrother Farbe, die Lösung discociirt mit Wasser. Es sublimirt wie Chinophtalon und bildet wie dieses mit Alkoholaten, schwieriger mit wässrigen Alkalien rothe Salze.

0.1890 g Sbst.: 0.5530 g CO_2, 0.090 g H_2O. — 0.2200 g Sbst.: 0.6414 g CO_2, 0.1079 g H_2O. — 0.1952 g Sbst.: 0.5697 g CO_2, 0.0813 g H_2O. — 0.1942 g Sbst.: 9.0 ccm N (22°, 726 mm). — 0.1836 g Sbst.: 8.4 ccm N (22°, 726 mm).

$C_{19}H_{13}O_2N$.	Ber.	C 79.44,		H 4.52,		N 4.87,	
	Gef.	79.79,	79.51, 79.59,	» 5.31,	5.45, 4.62.	» 5.09,	4.94.

Monobrom-*p*-Toluchinophtalon.

Die Darstellung dieser Verbindung geschah nach den beim Chinophtalon gemachten Erfahrungen zunächst durch Bromirung des Phtalons in verdünnter Eisessiglösung. Setzt man zu einer auf gewöhnliche Temperatur abgekühlten Lösung von 1 Mol.-Gew. *p*-Toluchinophtalon in diesem Mittel langsam 2 Atom-Gew. Brom in Eisessig gelöst, so verschwindet das Halogen rasch, ohne dass völlige Entfärbung der Flüssigkeit eintritt. Beim Eingiessen der schwach gelbgefärbten Lösung in Eiswasser scheiden sich schneeweisse voluminöse Flocken

ab, deren Filtrat starke Reaction auf Bromwasserstoff zeigt. Wäscht man das Product mit Eiswasser bis zum Aufhören derselben, so verändert es kaum die Farbe. Die letzten noch sauren Filtrate reagiren nicht mehr auf Bromwasserstoff, ein Zeichen, dass das Product durch Wasser nicht zersetzt wird, also in diesem Zustande schon ein Monobromderivat ist. Beim Trocknen auf Thontellern nimmt der Körper die Farbe der Schwefelblumen an und schmilzt ohne Zersetzung bei 155—156°.

0.1976 g Sbst.: 0.1056 g AgBr.

$C_{19}H_{12}O_2NBr$. Ber. Br 21.74, Gef. Br 22.07.

Durch Lösen in kaltem Benzol und Versetzen mit Petroläther erhält man prachtvolle, glitzernde, in dünner Schicht farblos erscheinende, getrocknet licht ockergelbe, sechseckige Blättchen bezw. beiderseits zugespitzte Prismen, die bei 159—160° ohne Zersetzung schmelzen:

0.2464 g Sbst.: 0.1292 g AgBr.

$C_{19}H_{12}O_2NBr$. Ber. Br 21.74. Gef. Br 22.06.

Das Monobrom-*p*-Toluchinophtalon ist in Chloroform und Benzol sehr leicht, mässig in heissem Alkohol, schwer in Petroläther löslich; durch Kochen mit Alkohol findet nur sehr langsam theilweise Umwandlung in das Phtalon statt. Auf Zusatz von Natronlauge zur alkoholischen Lösung fällt rasch das rothe Natriumsalz des *p*-Toluchinophtalons aus, welches durch verdünnte Salzsäure in das freie Phtalon übergeht. Bemerkenswerth erscheint, dass durch Eintritt von einem Bromatom an Stelle des Methinwasserstoffes der Farbstoffcharakter des *p*-Toluchinophtalons geschwächt wird.

Weitere Bildungsweisen des Monobromderivates werden beim Tribromide aufgeführt.

Tribrom-*p*-toluchinophtalon,
(erhalten in Chloroformlösung.)

Setzt man zu einer Lösung von 1 Mol.-Gew. *p*-Toluchinophtalon in Chloroform langsam eine solche von 3 Atom-Gew. Brom in demselben Mittel, so verschwindet das Halogen, ohne dass völlige Entfärbung der Flüssigkeit eintritt. Nach ca. 20 Minuten beginnt die Ausscheidung eines grosskrystallinischen, orangefarbigen Niederschlages, der nach dem Waschen mit Chloroform und Trocknen ein derb krystallinisches, aus kurzen orangegelben Prismen mit violettem Flächenschimmer bestehendes, bei 233—234° unter Zersetzung schmelzendes Pulver bildet.

0.3457 g Sbst.: 0.3732 g AgBr. — 0.3728 g Sbst.: 0.4027 g AgBr.

$C_{19}H_{12}O_2NBr_3$. Ber. Br. 45.62. Gef. Br 45.90, 45.94.

Versetzt man die Lösung des Tribromides in Chloroform mit Benzol, so scheidet sich sehr bald ein ziegelrothes, aus Nadeln be-

stehendes Pulver aus. Es geht beim Behandeln mit Wasser und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur unter Bromwasserstoffabspaltung in das freie Phtalon über und erwies sich somit als bromwasserstoffsaures Salz desselben:

0.3313 g Sbst.: 0.1695 g AgBr.

$C_{19}H_{13}O_2N(HBr)$. Ber. Br 21.74. Gef. Br. 21.78.

Es wirkt also dieses Tribromid dem Benzol gegenüber als Bromüberträger.

Umwandlung des Tribromides in das Monobromderivat.

1. durch kaltes Wasser wird das grosskrystallinische Tribromid anscheinend nicht verändert. In gepulvertem Zustande dagegen giebt es bei kurzen Digeriren mit Wasser Brom ab. Rascher erreicht man diese Abgabe beim Kochen. Das Tribromid färbt sich hierbei unter theilweisem Schmelzen dunkelroth (Bildung des bromwasserstoffsauren Salzes des Monobromderivates); sodann entweichen grosse Mengen von Brom. In dem Maasse, als dieses verschwindet, färbt sich der wieder fest werdende Niederschlag leicht ockergelb. Durch Umkrystallisiren aus Chloroform-Petroläther erhält man die hellgelben sechsseitigen Blättchen des Monobrom-*p*-Toluchinophtalons vom Schmp. 159—160°.

2. Reibt man das orangefarbige Tribromid mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur an, so wird es rasch hellgelb, der Alkohol färbt sich gelbbraun und bleicht sodann Lacmus. Durch erneuten Zusatz von Alkohol erhält man schliesslich ein fast farbloses, bromhaltiges Product, das in schon erwähnter Weise umkrystallisirt bei 150—160° schmilzt und demnach Monobromderivat ist.

Neuerdings wurden vom *p*-Toluchinophtalon in Eisessiglösung hellgelbe Bromderivate gefunden, die sich gegen Wasser und Alkohol ganz analog den erwähnten orangefarbigen Tribromiden verhalten. Ob sie von diesen verschieden sind, soll noch ermittelt werden.

Gegen Stickstoffdioxyd und salpetrige Säure ist das *p*-Toluchinophtalon in Eisessiglösung viel unbeständiger als Chinophtalon. Ersteres Agens scheint den Farbstoff vollständig zu zerstören; bei Anwendung des letzteren waren die Ausbeuten an dem zu erwartenden Product so geringe, dass eine genaue Charakterisirung nicht möglich war.

Beim Einleiten von salpetriger Säure in die Lösung des *p*-Toluchinophtalons in Eisessig verschwindet die gelbe Farbe allmählich und geht nach erfolgter Sättigung in Grün über. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich ein schneeweisser, flockiger Niederschlag ab. Dieses Product wird schon beim Auswaschen mit Wasser gelb-

lich und schmilzt getrocknet bei 102 — 104° unter Zersetzung. Die Analysen ergaben Werthe, die zwischen denen des Dinitro- und Mononitroderivates lagen. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol geht es in das Mononitro-*p*-toluchinophtalon über, das in derben, dunkelgelben, bei 132° schmelzenden Prismen erhalten wird.

0.1925 g Sbst.: 13.9 ccm N (17°, 728 mm).

$C_{19}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 8.43. Gef. 8.02.

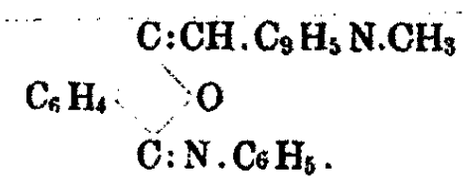
Anilderivat des *p*-Toluchinophtalons.

In eine Lösung von 5 g Phtalon und 3 g Anilin in 50 g Benzol werden bei Wasserbadtemperatur allmählich 5 g wasserfreies Aluminiumchlorid eingetragen. Nach 3 Stunden hat sich der grösste Theil des gebildeten Anilderivates als purpurrothes Pulver ausgeschieden. Durch Verdunsten der Benzollösung erhält man eine weitere Menge davon. Zur Entfernung der Aluminiumsalze wird das Rohproduct mit warmem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Chloroform unter Zusatz von Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so prachtvolle granatrothe, feine, verfilzte Nädelchen, die bei 233° schmelzen.

0.1232 g Sbst.: 0.3749 g CO_2, 0.0689 g H_2O. — 0.1507 g Sbst.: 0.4573 g CO_2, 0.0707 g H_2O. — 0.1207 g Sbst.: 8.75 ccm N (18°, 720 mm.). — 0.1421 g Sbst.: 10.2 ccm N (17°, 720 mm.).

$C_{25}H_{18}ON_2$. Ber. C 82.87, H 4.97, N 7.73.
Gef. » 82.99, 82.75, » 6.21, 5.21, » 7.92, 7.88.

Das Anil-*p*-toluchinophtalon ist in Chloroform leicht, in Alkohol sehr schwer löslich. Es wird wie das Anilchinophtalon durch verdünnte Salzsäure sehr leicht in das Phtalon zurückverwandelt und besitzt daher die Formel:



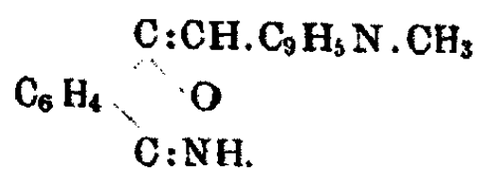
p-Tolu-α-Chinophtalin.

Durch zweitägiges Erhitzen von *p*-Toluchinophtalon mit alkoholischem Ammoniak in Bombenröhren auf ca. 200° erhält man eine tiefroth gefärbte Masse, die nach dem Abdunsten des Ammoniaks mit warmer verdünnter Salzsäure ausgezogen wurde. Aus der vom unveränderten Phtalon filtrirten Lösung fällte Ammoniak das gebildete α-Phtalin als tiefrothen, flockigen Niederschlag, aus dem man es durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in verfilzten, ziegelrothen, bei 270—271° schmelzenden Nadeln erhielt.

0.1633 g Sbst.: 0.4819 g CO_2, 0.0782 g H_2O. — 0.1902 g Sbst.: 0.5568 g CO_2, 0.0874 g H_2O. — 0.1053 g Sbst.: 9.6 ccm N (18°, 722 mm). — 0.0985 g Sbst.: 8.8 ccm N (18°, 723 mm).

$C_{19}H_{14}ON_2$. Ber. C 79.72, H 4.89, N 9.79.
Gef. » 79.92, 79.83, » 5.32, 5.10, » 9.99, 9.81.

Das *p*-Tolu-*α*-Chinophtalin löst sich leicht in warmem Chloroform und Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Aether. Es ist basischer, als das Phtalon und löst sich daher leicht in verdünnten Mineralsäuren. Durch kurzes Erhitzen mit concentrirter Salzsäure dagegen wird es in das Phtalon verwandelt. Beim Erhitzen mit Anilin geht es unter Ammoniakaustritt in das bei 233° schmelzende Anilderivat des *p*-Tolnchinophtalons über. Da in diesem die Stellung des Anilrestes nachgewiesen ist, so muss das *α*-Phtalin, aus dem es entsteht, die analoge Zusammensetzung besitzen, nämlich:



Das *p*-Tolu-*α*-Chinophtalin ist demnach das Analogon des *α*-Chinophtalins von A. Eibner und O. Lange.

p-Tolu-*β*-Chinophtalin.

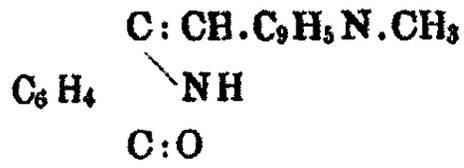
Schmilzt man 10 g *p*-Toluchinaldin mit 10 g Chlorzink zusammen und setzt unter Umrühren 9 g Phtalimid hinzu, ohne die Temperatur von 200° zu überschreiten, so erhält man eine grüngelbe Masse, die in concentrirter Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur gelöst wird. Beim Eingiessen in Wasser fällt das Sulfat des gebildeten Phtalins als grüngelber Niederschlag aus. Durch Erwärmen desselben mit überschüssiger Natronlauge wird das freie Phtalin als schmutziggelbes, anscheinend amorphes Product erhalten. Krystallisirt man es aus Chloroform und nachfolgend aus Alkohol um, so erhält man schöne, goldglänzende, bei 209° schmelzende Blättchen des reinen Phtalins.

0.2184 g Sbst.: 0.6354 g CO_2, 0.1028 g H_2O. — 0.1956 g Sbst.: 0.5699 g CO_2, 0.0910 g H_2O. — 0.1661 g Sbst.: 15 ccm N (23°, 724 mm). — 0.1487 g Sbst.: 13.4 ccm N (23°, 724 mm).

$C_{19}H_{14}ON_2$. Ber. C 79.72, H 4.89, N 9.79.
Gef. » 79.34, 79.46, » 5.23, 5.17, » 9.66, 9.66.

Das *p*-Tolu-*β*-Chinophtalin ist leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in heissem Alkohol. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure bleibt es im Gegensatze zum *α*-Phtalin unverändert. Erhitzt man es jedoch ca. 5—6 Stunden mit dieser Säure im Rohr auf 150°, so geht es in das Phtalon über. Es enthält daher das *β*-Phtalin

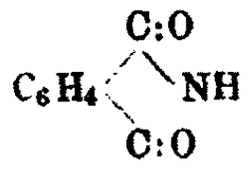
die Iminogruppe in viel festerer Bindung als das α-Phtalin. Diese Thatsache kann nur durch die Formel:



für das *p*-Tolu-β-Chinophtalin veranschaulicht werden.

Aus der Existenz zweier isomerer Ammoniakderivate des *p*-Toluchinophtalons scheint uns endlich dessen asymmetrische Constitution mit Sicherheit hervorzugehen.

Die beträchtlichen Unterschiede in der Austauschbarkeit der Iminogruppen in beiden Phtalinen gegen Sauerstoff deutet ferner darauf hin, dass das Phtalimid vom Schmp. 238°, aus dem das so beständige β-Phtalin erhalten wird, nur die symmetrische Formel



besitzen kann.

Seit Beendigung dieser Versuche fand der Eine von uns einen bei 185° schmelzenden, dem Chinophtalon vom Schmp. 234° isomeren Körper, welcher wahrscheinlich ein Indandionderivat ist. Ferner wurden die Bromderivate der Chinophtalone und deren Alkalisalze erneutem Studium unterzogen. Ueber die Resultate dieser in Gemeinschaft mit Hrn. stud. H. Merkel begonnenen Untersuchungen wird s. Z. an dieser Stelle berichtet werden.

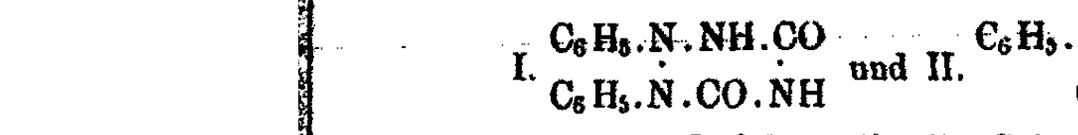
---

357. M. Busch: Die Constitution der Urazine.

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

(Eingegangen am 9. Juli 1901).

Pinner hat vor längerer Zeit[1]) beim Schmelzen von 1-Phenylsemicarbazid, $C_6H_5.NH.NH.CO.NH_2$, eine Verbindung stark saurer Natur erhalten, das sogenannte Diphenylurazin, für welches er eine der beiden Formeln



in Betracht zog. Nachdem dieselbe Substanz dann bald darauf von G. Heller[2]) durch Erhitzen des Phenylcarbazinsäureäthylesters,

[1]) Diese Berichte 21, 1225 [1888]. [2]) Ann. d. Chem. 263, 282 [1891].

$C_6H_5.NH.NH.CO_2C_2H_5$, gewonnen worden war, hat man mit letztgenanntem Forscher die zweite der Pinner'schen Formeln angenommen, mit der sich auch die von Stern und mir[1]) gelegentlich beobachtete Bildung aus phenylcarbazinsaurem Kalium und Phosgen wohl vereinbaren liess. Das von Curtius und Heidenreich[2]) entdeckte Bishydrazicarbonyl, als Diharnstoff $CO<\frac{NH.NH}{NH.NH}>CO$ angesehen, musste demnach als Stammsubstanz der Urazine gelten. Als Rupe und Labhardt[3]) dann vor zwei Jahren aus dem Diphenylcarbaziddicarbonsäureäthylester durch Abspaltung von Alkohol und Kohlensäure:

$$CO\begin{<}{l}NH.N.C_6H_5\\ COOC_2H_5\\ COOC_2H_5\\ NH.N.C_6H_5\end{>} = CO\begin{<}{l}NH.N(C_6H_5)\\ NH.N(C_6H_5)\end{>}CO + 2\,C_2H_6O + CO_2,$$

ein Diphenylurazin erhielten, das sich mit dem Pinner'schen als identisch erwies, schien die letztverzeichnete Formel den Vorzug zu verdienen, um so mehr, als bei dieser Synthese im Gegensatz zu den früheren die Condensation zum Urazolring sich innerhalb eines Moleküls vollzieht, dessen Bau bekannt ist. Aber auch die neue Formel musste zweifelhaft bleiben, da ich inzwischen mit C. Heinrichs das Diphenylurazin auf einem Wege erhalten hatte, der wiederum die ältere Auffassung plausibler erscheinen liess. Das Diphenylurazin entsteht nämlich auch, und zwar in ganz glatt verlaufender Reaction, aus dem 2.5-Diphenylcarbazidcarbonsäureester unter der Einwirkung von verdünnter Aetzalkalilauge; dem Verlauf dieses Processes glaubten wir folgendes Formelbild zu Grunde legen zu sollen,

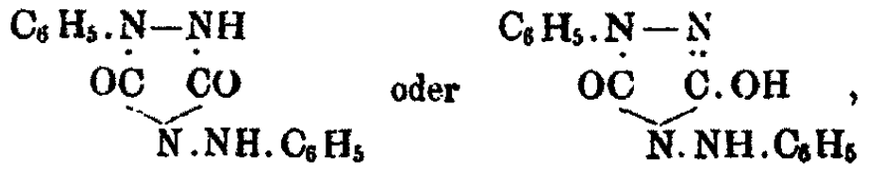
$$\begin{matrix}C_6H_5.N.NH.COOC_2H_5\\ CO.NH.NH.C_6H_5\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5.N.NH{-}CO\\ CO.NH.N.C_6H_5\end{matrix} + C_2H_6O;$$

jedenfalls liess sich aus unserem Carbazid ein Condensationsproduct der von Rupe und Labhardt angegebenen Form nicht erwarten.

Vor einiger Zeit habe ich nun an anderer Stelle[4]) bereits dargelegt, dass die vorhandenen Widersprüche sich lösen und alle die angeführten Synthesen in einfacher, ungezwungener Weise hinsichtlich ihres Verlaufs erklärt werden, wenn man in dem Diphenylurazin

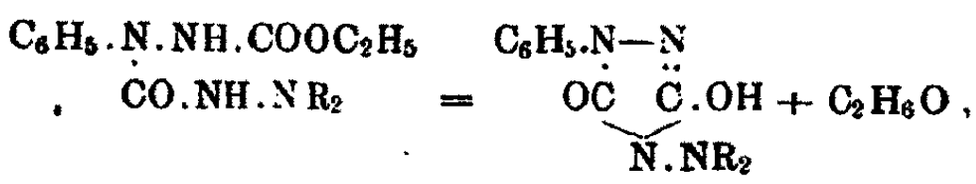
[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 60, 237 [1899].
[2]) Journ. für prakt. Chem. [2] 52, 454 [1895].
[3]) Diese Berichte 32, 16 [1899].
[4]) Vergl. Chem. Centralblatt 1901 I, 933.

nicht mehr ein Tetrazin, sondern ein Triazol erblickt, d. h. demselben die Constitution eines 1-Phenyl-4-anilidourazols,

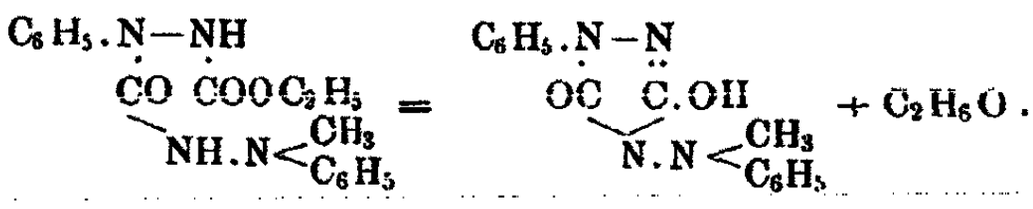


ertheilt. Zugleich konnte ich zeigen, dass auch das ganze Verhalten der sogenannten Urazine, deren eine ganze Reihe nach meiner Synthese gewonnen werden konnten, nur mit dieser neuen Auffassung in Einklang zu bringen sei.

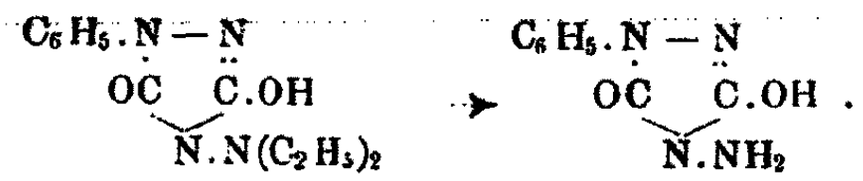
Es hat sich nunmehr auch der positive Beweis erbringen lassen, dass die l. c. geäusserte Anschauung den thatsächlichen Verhältnissen entspricht, indem das Diphenyl- wie das Monophenyl-Urazin[1]) auf einem Wege erhalten wurden, der über die Constitution dieser Verbindungen keinen Zweifel mehr lässt. — In der citirten Arbeit wurden bereits einige Dialkylaminourazole beschrieben, die aus 5-Dialkylcarbazidcarbonsäureestern hervorgehen,



und desbalb hinsichtlich ihrer Constitution eindeutig bestimmt sind. Ein derartiges Urazolderivat entsteht auch aus dem 1-Phenyl-5-methylphenyl-carbazidcarbonsäureester:

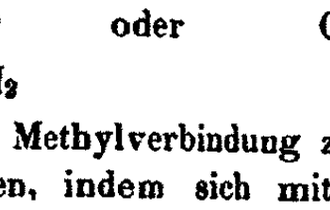


Aus diesem Phenyl-methylphenylamino-urazol liess sich nun mittels Jodwasserstoff die Methylgruppe eliminiren, wobei ein Körper resultirte, der sich thatsächlich identisch erwies mit »Diphenylurazin«, das somit einwandsfrei als Phenylanilidourazol charakterisirt ist. In ganz analoger Weise konnte ich Phenyldiäthylaminourazol[2]) in das seinerzeit als Phenylurazin angesprochene 1-Phenyl-4-aminourazol überführen:



[1]) Busch und Heinrichs, diese Berichte 33, 460 [1900].
[2]) Chem. Centralblatt 1901, I. 936.

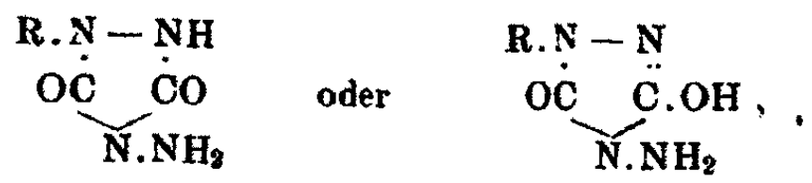
Die durch salpetrige Säure herbeigeführte Umwandlung des letztgenannten Körpers in Phenylurazol,



findet darin ihre einfachste Erklärung, worauf in der früheren Abhandlung bereits hingewiesen wurde, während dieser Vorgang im Lichte der bisherigen Anschauung als eine merkwürdige Eliminirung eines im Ring gebundenen Stickstoffatomes erschien, die ja allerdings nicht ohne Analogie dastand[1]).

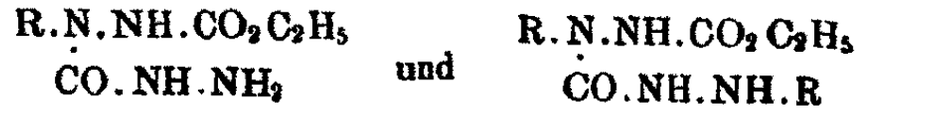
Bezüglich des chemischen Verhaltens der Aminourazole bleibt der gänzliche Mangel an Basicität bemerkenswerth und dies um so mehr, als auch nach Ersatz des die saure Natur bedingenden Wasserstoffatoms durch Alkyl basische Eigenschaften nicht zum Ausdruck kommen.

Die Frage, ob die Aminourazole in der Keto- oder Enol-Form vorliegen,



hat sich bezüglich der Methylverbindung zu Gunsten der letzteren Formel entscheiden lassen, indem sich mit Hülfe der Zeisel'schen Methode der Nachweis der Methoxyl-Gruppe erbringen liess; auch scheint mir die ausgeprägt saure Natur mit der Enolform gut übereinzustimmen. Die Aminourazole wären demnach präcise als 3-Oxy-4-amino-5-triazolone zu bezeichnen, jedenfalls sollte der Name »Urazine« für die in Rede stehende Gruppe von Verbindungen in Zukunft in Wegfall kommen.

Die nunmehr feststehende Thatsache, dass aus den Carbaziden,



bei der Abspaltung nur der fünfgliedrige Ringcomplex des Triazols gebildet wird, veranlasste mich, schliesslich noch das Verhalten eines Carbazids der Form

zu prüfen, bei welchem die Condensation, falls eine solche überhaupt eintrat, nur zu einem sechsgliedrigen Ring führen konnte. Einen

[1]) Vergl. Pinner, diese Berichte 27, 998 u. 1006 [1894]; Ann. d. Chem. 297, 237, sowie Hantzsch und Silberrad, diese Berichte 33, 69 [1900].

Carbazidester der gedachten Art fand ich in dem Phenyldibenzylcarbazidcarbonsäureester,

$$C_6H_5.N.NH.CO_2C_2H_5$$
$$CO.N(CH_2.C_6H_5).NH.CH_2.C_6H_5,$$

der sich ohne Schwierigkeit aus dem α-Carbonylchlorid des Phenylcarbazinsäureesters und *symm.* Dibenzylhydrazin darstellen liess. Im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Carbazidcarbonsäureestern, die beim Erwärmen mit Natronlauge mit Leichtigkeit verseift, bezw. zu Urazolen condensirt werden, zeigt das genannte Dibenzylderivat eine auffallende Beständigkeit gegen Aetzalkali. Die schliesslich durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali erzwungene Verseifung führte auch hier, jedoch in mangelhafter Ausbeute, zu einem Anhydroproduct, das zweifellos ein Tetrazin, das

$$C_6H_5\,N{-}NH.CO$$
$$CO.N{-}N.CH_2.C_6H_5,$$
$$CH_2.C_6H_5$$

Phenyldibenzyldiketotetrazin

darstellt; wir haben somit hier den ersten, bisher bekannten Abkömmling des hypothetischen Diharnstoffs, $CO<^{NH.NH}_{NH.NH}>CO$, vor uns, ein wirkliches Urazin nach der ursprünglichen Pinner'schen Auffassung.

Die mitgetheilten Beobachtungen zeigen nämlich, dass sich der Bildung des Urazinringes, wie der Diketotetrazin-Complex weiterhin genannt werden mag, erhebliche Schwierigkeiten in den Weg stellen, während im Gegensatz dazu das fünfgliedrige Triazolon,

$$\begin{matrix} HN-NH \\ OC \quad CO \\ \diagdown\!\!/ \\ NH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} HN-N \\ HO.C \quad C.OH, \\ \diagdown\!\!/ \\ N \end{matrix}$$

leicht und gern entsteht, ein Umstand, der auch in den bereits bekannt gewordenen, verschiedenen Synthesen derartiger Verbindungen zum Ausdruck kommt.

Experimentelles.

2-Phenyl-5-methylphenylcarbazid-1-carbonsäureäthylester,

$$C_6H_5.N.NH.CO_2C_2H_5$$
$$CO.NH.N(CH_3).C_6H_5$$

Wird Phenylcarbazinsäureäthylester-α-carbonylchlorid[1]), gelöst in etwa der doppelten Gewichtsmenge Alkohol, mit *as.*-Methylphenylhydrazin (2 Mol.-Gew.) zusammengebracht, so giebt sich der Eintritt der

[1]) Diese Berichte **33**, 460 [1900].

Reaction bald durch lebhafte Erwärmung der Flüssigkeit zu erkennen. Das Reactionsproduct wurde, nachdem die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert war, durch Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so das Carbazid in farblosen Nädelchen, die bei 162° zu erweichen beginnen und bei 164—165° schmelzen; es wird von Aether nur sehr wenig aufgenommen, erheblich mehr von siedendem Benzol; in Alkohol und Chloroform ist es leicht löslich, in Gasolin unlöslich.

0.2538 g Sbst.: 38.7 ccm N (20°, 736 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N_4$. Ber. N 17.07. Gef. N 16.88.

Aus der alkoholischen Mutterlauge des Carbazids wurde auf tropfenweisen Zusatz von Wasser ein krystallinisches Product abgeschieden, das sich als ein Gemenge zweier verschiedener Körper erwies, die durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol getrennt werden konnten, und zwar war der schwerer lösliche Theil identisch mit oben genanntem Carbazid. Glatter gelingt die Trennung durch Erwärmen des Gemenges mit verdünnter Natronlauge, wobei der Phenylmethylphenylcarbazidcarbonsäureester unter Condensation zu dem unten beschriebenen Urazol in Lösung geht, während das andere Product unverändert zurückbleibt. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in glasglänzenden, flachen, spiessigen Gebilden, aus Benzol-Gasolin in schönen, wasserklaren, gut ausgebildeten Prismen. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, weniger in Aether, schwer in Gasolin. Schmp. 117°. Der Körper erwies sich bei der Analyse als der 2-Phenyl-4-methylphenyl-semicarbazidcarbonsäureäthylester, $\begin{matrix} C_6H_5.N.NH.CO_2C_2H_5 \\ | \\ CO.N(CH_3).C_6H_5 \end{matrix}$, entstanden durch eine Verunreinigung des angewandten käuflichen Methylphenylhydrazins mit Monomethylanilin.

0.1314 g Sbst.: 15.8 ccm N (19°, 743 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N_3$. Ber. N 13.45. Gef. N 13.74.

Bemerkenswerth ist, dass dieser Semicarbazidester durch Natronlauge nicht angegriffen wird (selbst nicht beim Aufkochen mit alkoholischem Kali), während alle anderen Ester dieser Art, bei denen gleichzeitig die Möglichkeit der Condensation zum Urazolring gegeben ist, so auffallend leicht und glatt durch Alkali verseift werden.

1-Phenyl-4-methylphenylamino-urazol,

$$\begin{matrix} C_6H_5.N & \cdots & N \\ | & & || \\ OC & & C.OH \\ & \diagdown & \diagup \\ & N.N(CH_3).C_6H_5 & \end{matrix}$$

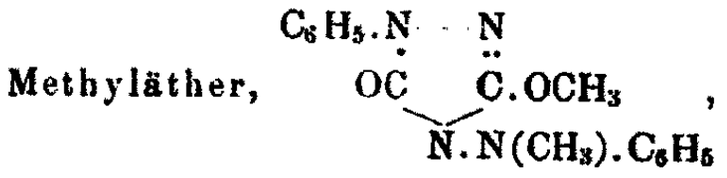
Der Phenylmethylphenylcarbazidcarbonsäureester wird von verdünntem Aetzalkali beim Erwärmen auf 70—80° glatt gelöst; beim

Ansäuern mit Schwefelsäure fällt ein weisses Product nieder, das aus Alkohol in glänzenden, farblosen Blättchen vom Schmp. 167—168° krystallisirt; dieselben lösen sich leicht in warmem Alkohol, Eisessig und Chloroform, weniger leicht in Benzol und schwer in Aether. Der Körper erwies sich bei der Analyse als das erwartete Aminourazol[1]), das gleich den bisher bekannten Urazolabkömmlingen durch stark saure Natur charakterisirt ist; es wird von Ammoniak wie von Sodalösung spielend aufgenommen.

0.1799 g Sbst.: 0.4227 g CO_2, 0.0783 g H_2O. — 0.1904 g Sbst.: 34.1 ccm N (18°, 729 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_4$. Ber. C 63.83. H 4.96, N 19.86.
Gef. » 64.08, » 4.83, » 19.83.

Der



Methyläther,

entsteht, wenn die alkoholische Lösung des Urazols unter Zugabe der molekularen Mengen Aetzkali und Jodmethyl ca. eine Stunde am Rückflusskühler unter Quecksilberverschluss gekocht wird. Die leicht lösliche Methylverbindung kam nach dem Einengen der Flüssigkeit und vorsichtigen Zusatz von Wasser krystallinisch zur Abscheidung; sie bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, weisse, zu Büscheln vereinigte Nädelchen, die bei 101° erweichen und bei 103° vollends schmelzen. Der Körper ist indifferent gegen Säure wie gegen Alkali; leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Aether.

0.2633 g Sbst.: 44 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_4$. Ber. N 18.92. Gef. N 18.74.

Ueberführung des 1-Phenyl-4-methylphenylaminourazols in 1-Phenyl-4-anilidourazol (»Diphenylurazin«).

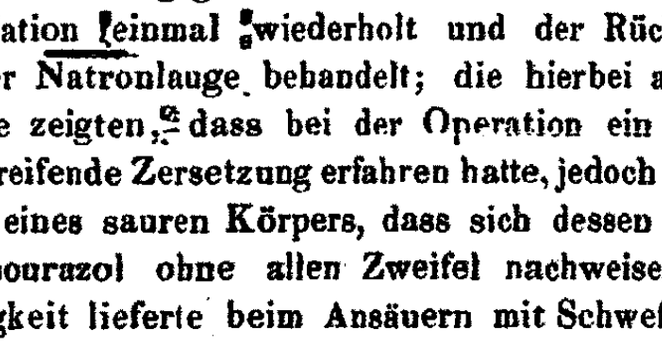
½ g Methylverbindung wurde nach dem Vorgange von Herzig und Meyer[2]) mit 15 ccm Jodwasserstoffsäure in einem Kölbchen im Oelbad destillirt, wobei man die Temperatur zum Schluss bis auf 240° steigerte. Der Rückstand wurde behufs Entfernung der ziemlich reichlich entstandenen, schwarzen Zersetzungsproducte mit ganz verdünnter Natronlauge extrahirt und der aufgenommene saure Bestandtheil durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Der in den gebräuchlichen Solventien schwer lösliche, bräunliche Niederschlag wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Eisessig ge-

[1]) Die frühere Angabe (loc. cit.), dass dieses Urazol nicht entstehe, war durch fehlerhafte Analysen veranlasst.

[2]) Diese Berichte 27, 319 [1894].

reinigt; ich erhielt auf diese Weise bei 264° schmelzende Nädelchen, die sich identisch erwiesen mit 1-Phenyl-4-anilidourazol.

Methoxyl-Bestimmung im 1-Phenyl-3-methoxy-4-anilido-5-triazolon[1]) (Methyldiphenylurazin),

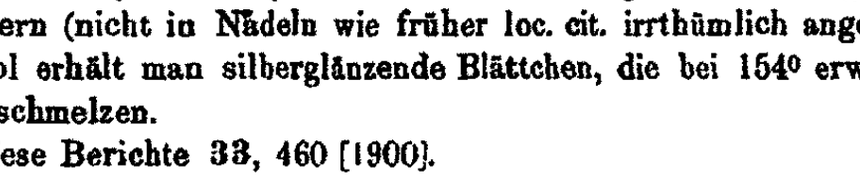


Die nach der Zeisel'schen Methode ausgeführte Bestimmung zeigte, dass die Methylgruppe in vorstehender Verbindung sich am Sauerstoff befindet, und ergab auch andererseits die dem Gehalt an CH_3 entsprechenden Zahlen.

0.2404 g Sbst.: 0.1912 g AgJ.

$C_{14}H_{11}O_2N_4.CH_3$. Ber. CH_3 5.32. Gef. CH_3 5.07.

Ueberführung des 1-Phenyl-4-diäthylamino-urazols in 1-Phenyl-4-aminourazol (»Phenylurazin«).



Die Diäthylverbindung wurde in der oben beim Methylphenyl-aminourazol angegebenen Weise mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, die Destillation einmal wiederholt und der Rückstand wieder mit verdünnter Natronlauge behandelt; die hierbei auftretenden Ammoniakdämpfe zeigten, dass bei der Operation ein Theil des Urazols eine tiefergreifende Zersetzung erfahren hatte, jedoch entzog Natronlauge noch soviel eines sauren Körpers, dass sich dessen Identität mit 1-Phenyl-4-aminourazol ohne allen Zweifel nachweisen liess. Die alkalische Flüssigkeit lieferte beim Ansäuern mit Schwefelsäure einen flockigen, bräunlichen Niederschlag, aus dem kein reines krystallinisches Product zu gewinnen war, dagegen schieden sich aus dem sauren Filtrat nach einiger Zeit in der Kälte glänzende Blättchen ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser in den schönen, die ganze Flüssigkeit durchziehenden, flachen Nadeln des Phenylaminourazols[2]) gewonnen wurden. Die Substanz beginnt gegen 240° zu erreichen und schmilzt bei 244° unter schwachem Blasenwerfen.

---

[1]) Der Methyläther krystallisirt aus Alkohol gewöhnlich in glasglänzenden Blättern (nicht in Nädeln wie früher loc. cit. irrthümlich angegeben ist) aus Benzol erhält man silberglänzende Blättchen, die bei 154° erweichen und bei 156° schmelzen.

[2]) Diese Berichte 33, 460 [1900].

2-Phenyl-4.5-dibenzylcarbazid-1-carbonsäureäthylester,
$C_6H_5.N.NH.COOC_2H_5$
$CO.N(CH_2.C_6H_5).NH.CH_2.C_6H_5$

Das nach den Angaben von Curtius[1]) dargestellte *symm.*-Dibenzylhydrazinchlorhydrat wurde in ganz verdünnter Natronlauge suspendirt und die Base mit Aether aufgenommen; das Salz setzt sich wegen seiner geringen Löslichkeit nur langsam um, sodass längeres Schütteln mit Aether erforderlich ist. Der kurze Zeit über Pottasche getrocknete ätherische Auszug wurde mit der halben molekularen Menge des Phenylhydrazindicarbonsäureesterchlorids, das ebenfalls in wenig Aether gelöst war, versetzt, wobei sofort das salzsaure Dibenzylhydrazin in silberglänzenden Blättchen zur Abscheidung kam, ein Zeichen, dass die unter Bildung von Salzsäure erfolgende Reaction sofort eingetreten war. Das Filtrat lieferte beim Abdestilliren des Aethers das Carbazid als gelbliches, in der Kälte langsam krystallinisch erstarrendes Oel. Die Ausbeute kommt der theoretisch berechneten nahe. Die Substanz ist in den gebräuchlichen Solventien leicht löslich; aus verdünntem Alkohol-Aether erhält man sehr schöne, lichtbrechende, wasserklare, schief abgeschnittene, vierseitige Säulen. Der Schmelzpunkt liegt bei 105°, gegen 240° macht sich Blasenentwickelung bemerkbar (siehe unten).

0.211 g Sbst.: 0.5335 g CO_2, 0.122 g H_2O. — 0.1475 g Sbst.: 17.8 ccm N (17°, 725 mm).

$C_{24}H_{26}O_3N_4$. Ber. C 68.90, H 6.22, N 13.40.
Gef. » 68.95, » 6.42, » 13.35.

Wie eingangs bemerkt ist, wird das vorliegende Carbazid durch Kochen mit Natronlauge nicht angegriffen; auch als eine alkalisch-alkoholische Lösung 20 Minuten lang zum Sieden erhitzt worden war, konnte die Bildung eines sauren Körpers nicht constatirt werden; erst nach einstündigem Kochen war eine Säure in geringer Menge entstanden. Verschiedene Versuche ergaben, dass man die beste Ausbeute an

Phenyldibenzylurazin, $C_6H_5.N\text{———}NH\text{———}CO$
$OC\text{—}N(CH_2.C_6H_5).N.CH_2.C_6H_5$

erhält, wenn der Phenyldibenzylcarbazidcarbonsäureester 3 Stdn. lang mit alkoholischem Kali gekocht wird. Die Reactionsflüssigkeit erfährt alsdann auf Zusatz von Wasser immer noch eine erhebliche Trübung, die jedoch nicht mehr durch unverändertes Carbazid hervorgerufen wird; der ätherische Auszug der alkalischen Lösung hinterliess vielmehr beim Verdunsten ein theilweise blättrig-krystallinisch erstarrendes Oel, und zwar erwies sich der krystallinische Antheil

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 92 [1900].

als Dibenzylhydrazin. Unter den angegebenen Bedingungen erleidet das Carbazid also bereits einen theilweisen Zerfall. Die vom Aether befreite alkalische Flüssigkeit scheidet beim Ansäuern glänzende Blättchen ab, welche, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, die dem oben verzeichneten Urazin entsprechende Zusammensetzung aufwiesen. Ausbeute 50 pCt. der theoretisch berechneten. Der Körper bildet farblose Blättchen, die in vollkommen reinem Zustande bei 180° schmelzen; er löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Chloroform, Aceton und siedendem Benzol, am leichtesten in warmem Eisessig, wenig in Aether.

Das Urazin besitzt nicht die stark saure Natur der Urazole und Aminourazole; von Ammoniak wie Sodalösung wird es erst bei Siedetemperatur langsam gelöst. Basische Eigenschaften sind nicht vorhanden.

0.1774 g Sbst.: 0.4638 g CO_2, 0.0917 g H_2O. — 0.1776 g Sbst.: 23.1 ccm N (13°, 732 mm).

$C_{22}H_{20}N_4O_2$. Ber. C 70.97, H 5.36, N 15.05.
Gef. » 71.30, » 5.74, » 14.79.

Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger[1]) in Aceton als Lösungsmittel:

Ber. M 372. Gef. M 367.

Das Phenyldibenzylurazin entsteht, neben anderen öligen Producten, auch beim Erhitzen des Phenyldibenzylcarbazidcarbonsäureesters auf 250°.

Bei der vorliegenden Untersuchung hatte ich mich der eifrigen Hülfe der HHrn. Dr. Ph. Ulmer und Aug. Walter zu erfreuen.

358. M. Busch und Alfred Grohmann: Synthesen in der Urazolreihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

In Folgendem geben wir das experimentelle Material einer bereits vor Jahresfrist abgeschlossenen Arbeit, die zunächst in der Absicht unternommen wurde, in Anlehnung an die Untersuchung von Busch und Heinrichs[2]) isomere Carbazide der Form

$$\mathrm{R.N(CO.NH.NH.R')-NH.CO_2C_2H_5} \quad \text{und} \quad \mathrm{R'.N(CO.NH.NH.R)-NH.CO_2C_2H_5}$$

darzustellen und zu prüfen, ob die aus ihnen durch Alkoholabspaltung zu gewinnenden ringförmigen Condensationsproducte verschieden oder

[1]) Diese Berichte 31, 458 [1898]. [2]) Diese Berichte 33, 455 [1900].

identisch seien. Die thatsächliche Verschiedenheit der erhaltenen, vermeintlichen »Urazine« wies u. a. seinerzeit darauf hin, dass das Diphenylurazin weder nach der Pinner'schen Formel

$$\begin{array}{l} R.N-NH.CO \\ \quad\quad\quad\quad CO.NH.N.R' \end{array}$$

noch nach der von Rupe und Labhardt,

$$\begin{array}{l} R.N-NH-CO \\ \quad\quad\quad\quad CO.N(R).NH \end{array}$$

(vergl. die vorhergehende Abhandlung), zusammengesetzt sein können, da solch symmetrischer Bau der Urazinmolekel eine Isomerie bei Dialkylderivaten nicht erwarten liess, während die inzwischen erwiesene Urazolformel

$$\begin{array}{l} R.N-N \\ \quad OC \quad C.OH \\ \quad\quad\diagdown\diagup \\ \quad\quad N.NH.R \end{array},$$

im vorliegenden Falle Isomerie bedingt.

Im Uebrigen fanden wir, dass allgemein sowohl die Säurechloride

$$R.N(COCl).NH.CO_2C_2H_5,$$

wie die Carbazide,

$$\begin{array}{l} R.N-NH.CO_2C_2H_5 \\ \quad CO.NH.NR_2' \end{array}$$

(wo R' auch H bedeuten kann), sich in der früher angegebenen Weise ohne Schwierigkeit gewinnen lassen und die Carbazidcarbonsäureester bei der Verseifung im Sinne der Gleichung

$$\begin{array}{l} R.N-NH \\ \quad OC \quad COOC_2H_5 \\ \quad\quad\diagdown\diagup \\ \quad\quad NH.NR_2' \end{array} = \begin{array}{l} R.N-N \\ \quad OC \quad C.OH \\ \quad\quad\diagdown\diagup \\ \quad\quad N.NR_2' \end{array} + C_2H_6O,$$

ohne Ausnahme spontan zu Ringmolekeln verdichtet werden. Ganz analog verhalten sich auch die Thiocarbazide

$$\begin{array}{l} R.N-NH.CO_2C_2H_5 \\ \quad CS.NH.NR_2' \end{array},$$

sodass die vorliegende Urazolsynthese eine ausgedehnte Anwendung zulässt.

Schliesslich haben wir bei dieser Gelegenheit noch die Existenz der beiden Naphtylurazole,

$$(\alpha \text{ und } \beta)\ C_{10}H_7.\begin{array}{l} N-N \\ OC \quad C.OH \\ \diagdown\diagup \\ NH \end{array},$$

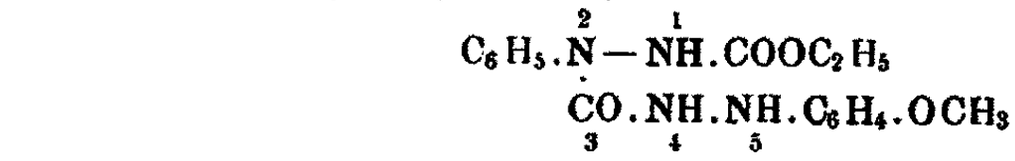
sicherstellen können, die seinerzeit weder A. Pinner[1]) noch J. Thiele[2]) nach ihren Methoden gewinnen konnten. Die beiden Derivate ent-

[1]) Diese Berichte 21, 1222 [1888]. [2]) Ann. d. Chem. 309, 192 [1899].

stehen analog dem Phenylurazol (vergl. die vorhergehende Abhandlung) aus den 1-Naphtyl-4-aminourazolen durch Eliminirung der Iminogruppe mittels salpetriger Säure:

Experimentelles.

2-Phenyl-5-paraanisylcarbazid-1-carbonsäureäthylester,



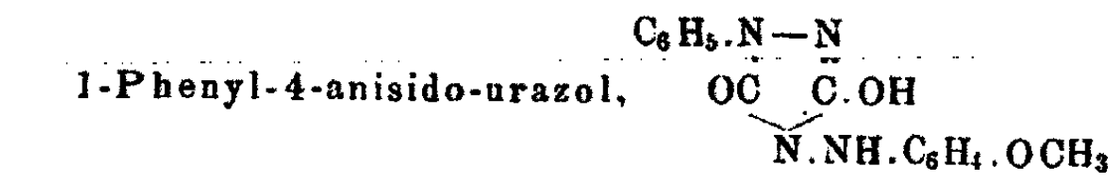
Wird die concentrirte alkoholische Lösung von Phenylcarbaminsäureester-α-carbonylchlorid mit eben solcher Lösung von Paraanisylhydrazin (2 Mol.-Gew.) versetzt, so erstarrt die Reactionsflüssigkeit nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse. Zur Entfernung des entstandenen salzsauren Anisylhydrazins und etwa nicht in Reaction getretenen Hydrazins wurde die Masse mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt und das ungelöst bleibende Carbazid behufs Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt, wobei farblose Nädelchen vom Schm. 161—162° resultirten. Leicht löslich in heissem Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol.

0.200 g Sbst.: 28 ccm N (9°, 739 mm).

$C_{17}H_{20}O_4N_4$. Ber. N 16.27. Gef. N 16.36.

Das Carbazid wird von ganz verdünnter Natronlauge durch gelindes Erwärmen unter Gelbfärben der Flüssigkeit aufgenommen; beim Ansäuern fällt dann das

1-Phenyl-4-anisido-urazol,



als weisser voluminöser Niederschlag aus. Das Product wird von Alkohol bei Siedetemperatur reichlich gelöst und schiesst daraus beim Erkalten in weissen, feinen Nädelchen an, die bei 205.5° schmelzen. Unlöslich in Aether und Benzol.

0.1909 g Sbst.: 30.6 ccm N (9°, 742 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_4$. Ber. N 18.79. Gef. N 18.87.

Paraanisylhydrazin-α-carbonylchlorid-β-carbonsäureäthylester, $CH_3O.C_6H_4.N(COCl).NH.COOC_2H_5$,

aus Anisylcarbazinsäureester und Phosgen. Der Carbazinsäureester wurde in der Weise dargestellt, dass *p*-Anisylhydrazin mit der äqui-

molekularen Menge Pyridin in Aether gelöst, Chlorkohlensäureäthylester in entsprechender Menge hinzugefügt und die Flüssigkeit zur Entfernung des entstandenen Pyridinchlorhydrats mit Wasser behandelt wurde. Der Aether hinterliess beim Abdestilliren ein tiefrothes Oel, dessen Lösung in wenig Benzol auf vorsichtigen Zusatz von Gasolin den Anisylcarbazinsäureester in feinen, gelblichen Nädelchen fallen liess. Schmp. 84°. 10 g Ester wurden, gelöst in Benzol, allmählich in 50 g siedender Phosgenlösung (käufliche 20-procent. Toluollösung) eingetragen und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade in einer offenen Schale möglichst concentrirt. In dem Rückstand hatte sich das gesuchte Chlorid über Nacht in concentrisch gruppirten Nädelchen abgesetzt, die durch Umkrystallisiren aus Gasolin gereinigt wurden und alsdann den Schmp. 124° besassen. Dieses Säurechlorid setzt sich mit Phenylhydrazin in Alkohol ganz glatt zum

2-Anisyl-5-phenylcarbazid-1-carbonsäureester,

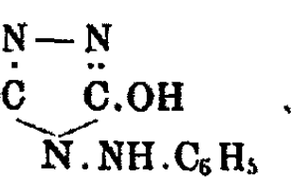
$$CH_3O.C_6H_4.N(.CO.NH.NH.C_6H_5)-NH.COOC_2H_5$$

um, der sich aus verdünntem Alkohol in rundlichen Aggregaten von farblosen, feinen Nädelchen absetzt. Schmp. 184°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether und Benzol.

0.1834 g Sbst.: 25.5 ccm N (9°, 729 mm).

$C_{17}H_{20}O_4N_4$. Ber. N 16.27. Gef. N 16.03.

1-Anisyl-4-anilido-urazol,



bildet sich aus dem eben beschriebenen Carbazid in bekannter Weise unter dem Einfluss von verdünnter Alkalilauge. Es wurde aus Alkohol in seidenglänzenden, feinen, weissen Nädelchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 242° lag, also ca. 40° höher als der des oben erwähnten Urazols, das aus dem isomeren Phenylanisylcarbazid resultirte. Das vorliegende Derivat besitzt im Uebrigen eine ähnliche Löslichkeit wie das Isomere; von Alkohol wird es jedoch bedeutend schwerer aufgenommen.

0.1549 g Sbst.: 0.3452 g CO_2, 0.073 g H_2O. — 0.1665 g Sbst.: 27 ccm N (6°, 733 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_4$. Ber. C 60.40, H 4.69, N 18.79.
Gef. » 60.77, » 5.23, » 19.03.

α-Naphtylcarbazinsäureäthylester,

$$C_{10}H_7.NH.NH.COOC_2H_5.$$

Wird α-Naphtylhydrazin in Benzollösung bei Gegenwart der molekularen Menge Pyridin mit Chlorkohlensäureäthylester versetzt, so

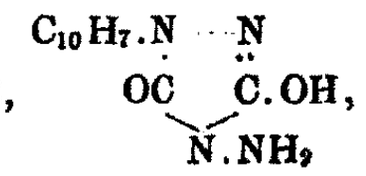
scheidet sich sofort eine dickflüssige, zumeist aus Pyridinchlorhydrat bestehende Masse an den Gefässwandungen ab. Man giesst die Lösung ab, engt sie etwas ein und fällt den Carbazinsäureester durch Gasolin. Weisse Blättchen vom Schmp. 107—108°. Aus dem zuerst niederfallenden öligen Product liess sich durch Behandeln mit Wasser ebenfalls noch etwas Ester isoliren.

0.2108 g Sbst.: 22.5 ccm N (9°, 727 mm).

$C_{13}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 12.17. Gef. N 12.26.

Das Chlorid, $C_{10}H_7.N(COCl).NH.CO_2C_2H_5$, aus dem Ester und Phosgen in bekannter Weise bereitet, wurde als rothbraunes, ziemlich zähflüssiges Oel erhalten, das nur sehr schwer zur Krystallisation zu bringen war. Bei einem Versuch ergab sich eine geringe Menge fast farbloser Krystallaggregate, die unscharf gegen 115° zusammensinterten. Wir haben uns um die weitere Reinigung des Körpers nicht länger bemüht, sondern das Oel direct mit Hydrazinhydrat unter Zugabe der zur klaren Lösung erforderlichen Menge Alkohol zusammengebracht. Unter Verzicht auf die Isolirung des gebildeten α-Naphtylcarbazidcarbonsäureäthylesters wurde gleich concentrirte Natronlauge zur Reactionsflüssigkeit gegeben, wobei sich Letztere in eine breiige krystallinische Masse verwandelte. Das ausgeschiedene Product gab sich als das Natriumsalz des gesuchten Urazols zu erkennen; aus der wässrigen Lösung desselben fällt verdünnte Schwefelsäure das

1-α-Naphtyl-4-amino-urazol,

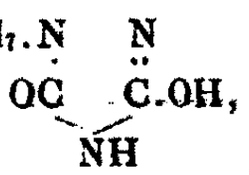


aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser gewinnt man den Körper in farblosen, derben Blättern, die oberhalb 196° zu erweichen beginnen und bei 201° schmelzen. Leicht löslich in Eisessig, etwas weniger in heissem Wasser und absolutem Alkohol, so gut wie unlöslich in Aether und Benzol. Wie von Alkalilauge, wird das Urazol auch von Ammoniak und Sodalösung spielend aufgenommen.

0.122 g Sbst.: 24.9 ccm N (10°, 725 mm).

$C_{12}H_{10}O_2N_4$. Ber. N 23.14. Gef. N 23.30.

α-Naphtyl-urazol,



bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf α-Naphtylaminourazol. Da Letzteres von Lösungsmitteln in der Kälte nur in geringer Menge aufgenommen wird, so führten wir die Operation in der Weise aus, dass wir die Substanz in verdünntem Alkohol unter

Zusatz der gerade genügenden Menge Natronlauge lösten. Natriumnitrit im Ueberschuss hinzufügten und nun unter Kühlung langsam Salzsäure eintropfen liessen. Dabei fiel ein gelbliches Product aus, das wir behufs Reinigung in Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak aufnahmen und in dieser Lösung einige Zeit in der Wärme mit Thierkohle behandelten. Beim Ansäuern kam aus der von der Thierkohle abfiltrirten Lösung eine halbfeste Masse zur Abscheidung, die von siedendem Wasser zum grössten Theil aufgenommen wurde und daraus beim Erkalten in zu Büscheln vereinigten, glänzenden Nädelchen anschoss. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in Aether, Benzol und Chloroform. Schmp. 233—234°.

0.1013 g Sbst.: 16.2 ccm N (8°, 730 mm).

$C_{12}H_9O_2N_3$. Ber. N 18.50. Gef. N 18.53.

β-Naphtylcarbazinsäureäthylester, $C_{10}H_7.NH.NH.CO_2C_2H_5$.

20 g β-Naphtylhydrazin wurden in ätherischer Lösung, der man 15 g Pyridin hinzugefügt hatte, mit Chlorkohlensäureäthylester (20 g) zusammengebracht, die Reactionsflüssigkeit zur Entfernung des salzsauren Pyridins tüchtig mit Wasser durchgeschüttelt und der Aether abdestillirt.

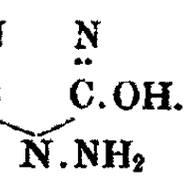
Die Benzollösung des rothen öligen Rückstandes lieferte auf vorsichtigen Zusatz von Gasolin den Carbazinsäureester in feinen verfilzten Nädelchen. Schmp. 105.5°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aether. Das

Das Chlorid, $C_{10}H_7.N(COCl).NH.COOC_2H_5$, wird wie das der α-Verbindung gewonnen. Es bildet seidenglänzende, feine, weisse Nadeln (aus Gasolin), die bei 139° schmelzen und sich in Benzol und Aether leicht, in Alkohol etwas schwerer lösen.

0.2529 g Sbst.: 21.3 ccm N (9°, 738 mm).

$C_{14}H_{13}O_3N_2Cl$. Ber. N 9.57. Gef. N 9.83.

1-β-Naphtyl-4-amino-urazol,



Der aus dem eben genannten Säurechlorid und Hydrazinhydrat resultirende Naphtylcarbazidcarbonsäureester liess sich gleich dem entsprechenden α-Derivat nicht ohne Weiteres isoliren; wir haben deshalb auch in diesem Falle von der Reindarstellung desselben abgesehen und die Reactionsflüssigkeit behufs Gewinnung des Urazols gleich mit Natronlauge versetzt. Die goldgelbe Lösung gab mit Schwefelsäure einen voluminösen, weissen Niederschlag; derselbe wurde abgesaugt, in verdünntem Alkohol unter Zugabe einiger Tropfen

Natronlauge gelöst und die Lösung mit Essigsäure neutralisirt, wobei das Urazol gleich in glänzenden, weissen Blättchen ausfiel. Der Körper ist in Alkohol sehr schwer löslich, auch schwer löslich in Eisessig, aus dem er in flachen Nädelchen oder Blättchen krystallisirt. Unlöslich in Aether und Benzol. Schmp. 265°.

0.1553 g Sbst.: 0.3398 g CO_2, 0.0516 g H_2O. — 0.2046 g Sbst.: 40.5 ccm N (10°, 748 mm).

$C_{12}H_{10}O_2N_4$. Ber. C 59.50, H 4.13, N 23.14.
Gef. » 59.67, » 3.69, » 23.31.

Die Ueberführung des vorliegenden Aminourazols in

β-Naphtyl-urazol, $C_{10}H_7.N(CO)(C.OH)(N)NH$,

geschah in der beim α-Naphtylurazol angegebenen Weise. Es wurde dabei übrigens zunächst ein Product erhalten, das sich durch sein Verhalten beim Schmelzen als unrein erwies und einen zu hohen Gehalt an Stickstoff besass, also wahrscheinlich noch mit unverändertem Aminourazol vermengt war.

Durch nochmaliges Behandeln mit Nitrit liess sich der Process der Entamidirung jedoch zu Ende führen; der nunmehr entstandene Körper bildete, nachdem er durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zuhülfenahme von etwas Thierkohle gereinigt war, weisse, moosartig verzweigte Nadeln, die bei 287° schmolzen. Die Substanz wird von siedendem Wasser nur sehr schwer aufgenommen, besser von Alkohol, am leichtesten von heissem Eisessig; in Aether, Benzol und Chloroform ist sie fast unlöslich.

0.100 g Sbst.: 16.3 ccm N (16.5°, 742 mm).

$C_{12}H_9O_2N_3$. Ber. N 18.50. Gef. N 18.54.

Das β-Naphtylurazol wird gleich der α-Verbindung von verdünntem Ammoniak, wie von Alkalicarbonat spielend leicht gelöst.

Phenylhydrazin-α-thiocarbonylchlorid-β-carbonsäureäthylester, $C_6H_5.N(CSCl).NH.COOC_2H_5$.

Thiophosgen reagirt mit Phenylcarbazinsäureäthylester bei Siedetemperatur, wobei je nach den Bedingungen, unter denen die Einwirkung erfolgt, das vorstehende Chlorid oder das Phenyl-äthoxy-4-thiobiazolon[1]),

$C_6H_5.N(SC)(C.OC_2H_5)(N)O$,

resultirt. Um Ersteres zu gewinnen, bringt man Thiophosgen in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 60, 240 [1899].

zu gelindem Sieden und lässt durch den Kühler eine Lösung des Carbazinsäureesters in Ligroïn langsam einfliessen; das Thiophosgen kommt im Ueberschuss zur Anwendung. Nach 1½—2-stündigem Sieden wird die anfangs trübe Flüssigkeit fast klar, während sich ein orangegelbes, zähes Oel an der Kolbenwandung abgesetzt hat. Ueberlässt man nun die eventl. filtrirte Flüssigkeit in einer Schale der Verdunstung, so kommt das bereits früher von Stern[1]) erhaltene Thiochlorid in gelblichen Krystallwarzen zur Abscheidung, die bei 115—116° schmelzen und für die weitere Verarbeitung hinlänglich rein sind. Die Ausbeute an Säurechlorid ist befriedigend, sie beträgt etwa 80 pCt. vom angewandten Carbazinsäureester.

2.4-Diphenyl-thiosemicarbazid-1-carbonsäureäthylester,

$$C_6H_5.N.NH.COOC_2H_5$$
$$CS.NH.C_6H_5$$

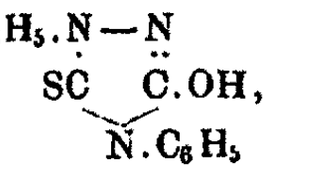
Der Phenylhydrazin-α-thiocarbonylchlorid-β-carbonsäureester vereinigt sich mit Anilin leicht und glatt zu vorstehendem Thiosemicarbazid. Man bringt das Chlorid mit Anilin (2 Mol.) in alkoholischer oder ätherischer Lösung zusammen, entfernt das entstandene salzsaure Anilin durch Wasser und krystallisirt das Reactionsproduct aus verdünntem Alkohol um. Feine, farblose Nadeln, die bei 145° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, weniger in heissem Benzol und Aether. Beim längeren Kochen der alkoholischen Lösung macht sich der Geruch nach Phenylsenföl bemerkbar, es findet dabei also ein theilweiser Zerfall in Phenylcarbazinsäureäthylester und Phenylsenföl statt; Versuche, das in Rede stehende Thiosemicarbazid andererseits aus den letztgenannten Componenten aufzubauen, führten nicht zum Ziel. Phenylsenföl trat mit dem Carbazinsäureester auch selbst bei höheren Temperaturen nicht in Reaction.

0.1301 g Sbst.: 0.294 g CO_2, 0.066 g H_2O. — 0.1241 g Sbst.: 14.8 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{16}H_{17}O_2N_3S$. Ber. C 60.95, H 5.39, N 13.33.
Gef. » 61.00, » 5.68, » 13.65.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 60, 239 [1899]. Die Methode von Stern (Zusatz von Thiophosgen zur Benzollösung des Carbazinsäureesters und nachfolgendes ½-stündiges Kochen) führt zwar bei Verarbeitung von 1—2 g Ester zum Ziel: behandelt man jedoch grössere Mengen in dieser Weise mit Thiophosgen, so erhält man fast ausschliesslich Phenyl-äthoxy-4-thiobiazolon, das aus der Reactionsflüssigkeit auf Zusatz von Gasolin als dickflüssige Masse niederfällt und aus Benzol-Gasolin in den von Stern l. c. beschriebenen grossen Krystallen gewonnen wird.

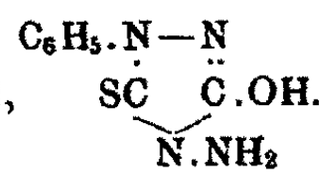
Durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge geht das Semicarbazid bald in Lösung; aus dieser Lösung wird durch verdünnte Mineralsäure das

1.4-Diphenyl-5-thiourazol, 

als weisser, voluminöser Niederschlag gefällt. Das Product schiesst aus Alkohol in wasserklaren, feinen Nädelchen an, deren Schmelzpunkt bei 214—215° gefunden wurde; sie werden von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ziemlich leicht aufgenommen, kaum von Gasolin und Wasser.

0.0847 g Sbst.: 11.5 ccm N (16°, 751 mm).

$C_{14}H_{11}ON_3S$. Ber. N 15.61. Gef. N 15.64.

1-Phenyl-4-amino-5-thiourazol, 

Das Ausgangsmaterial für die Synthese dieses Aminourazols bildet der 2-Phenylthiocarbazid-1-carbonsäureäthylester,

$$\begin{matrix} C_6H_5.N.NH.COOC_2H_5 \\ | \\ CS.NH.NH_2 \end{matrix},$$

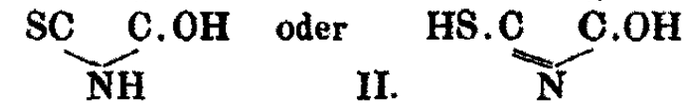
der bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenylhydrazin-α-thiocarbonylchlorid-β-carbonsäureäthylester entsteht; da sich der Reindarstellung des Carbazids Schwierigkeiten in den Weg stellten, so haben wir auf dieselbe verzichtet, um so mehr als sie für die Gewinnung des Urazols nicht erforderlich ist. Das Thiochlorid wird in alkoholischer Lösung mit der doppelten molekularen Menge Hydrazinhydrat (50-procentige Lösung) versetzt, nach einiger Zeit ganz verdünnte Natronlauge hinzugefügt, gelinde erwärmt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; das dabei ausfallende weisse, krystallinische Product besteht aus Hydrazinsulfat und Aminourazol, welch' letzteres dem Gemenge durch Auskochen mit absolutem Alkohol entzogen werden kann. Der alkoholische Auszug erstarrt beim Erkalten zu einem steifen Brei haarfeiner, verfilzter Nädelchen, die nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 191—192° unter stürmischer Zersetzung schmelzen. Aus Wasser, von dem reichliche Mengen in der Siedehitze aufgenommen werden, krystallisirt der Körper in derberen, glänzenden Nädelchen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol. Die Substanz besitzt ausgeprägt saure Natur, sie wird von wässrigem Alkali wie von Alkalicarbonat und Ammoniak leicht gelöst.

0.1518 g Sbst.: 35.4 ccm N (10°, 733 mm). — 0.1676 g Sbst.: 0.1887 g $BaSO_4$.

$C_8H_8ON_4S$. Ber. N 26.92, S 15.38.
Gef. » 26.93, » 15.45.

Unter der Einwirkung von salpetriger Säure wird das Phenylaminothiourazol unter Eliminirung der Aminogruppe in

1-Phenyl-5-thiourazol,

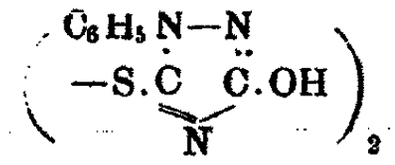


übergeführt. Phenylaminothiourazol wurde in Alkohol gelöst, überschüssige Natriumnitritlösung hinzugegeben und nun unter Kühlung tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzt; dabei fiel ein mikrokrystallinisches Pulver aus, das nur von Eisessig in grösserer Menge aufgenommen wurde, aus dieser Lösung aber wieder in derselben Form zum Vorschein kam. In Ammoniak löste es sich gelb, die Lösung wurde aber bald farblos und schied beim Ansäuern mit Essigsäure glänzende Nädelchen oder Blättchen ab. Dieses Product ist fast unlöslich in Aether und Benzol, ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol sowie in siedendem Wasser, aus welch' letzterem es in derben, flachen Nadeln oder langgestreckten Blättern auskrystallisirt. Schmelzpunkt 229—230°.

0.119 g Sbst.: 22.5 ccm N (9°, 732 mm).

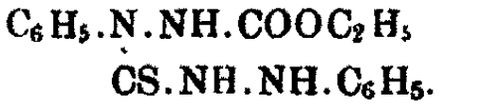
$C_8H_7ON_3S$. Ber. N 21.76. Gef. N 21.89.

Das zunächst erhaltene, schwer lösliche, mikrokrystalline Pulver (Schmp. 220°) stellt vermuthlich das Disulfid



dar, welches unter der oxydirenden Wirkung der salpetrigen Säure aus dem Mercaptan (II. Formel) entstanden sein dürfte.

2.5-Diphenylthiocarbazid-1-carbonsäureäthylester,



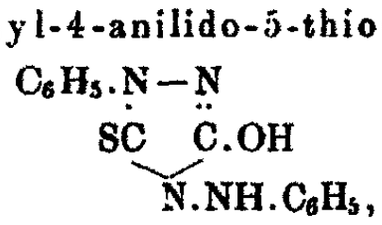
Vereinigt man die ätherischen Lösungen von Phenylhydrazin-α-thiocarbonylchlorid-β-carbonsäureäthylester und Phenylhydrazin (2 Mol.), so fällt sofort salzsaures Phenylhydrazin aus, während das entstandene Carbazid aus der gleich abzufiltrirenden Lösung gewonnen wird. Weisse Blättchen, die bei 138° schmelzen. Leicht löslich in warmem Alkohol, Chloroform und Essigester, erheblich schwerer in Aether und Benzol.

0.1727 g Sbst.: 0.3683 g CO_2, 0.0869 g H_2O. — 0.1776 g Sbst.: 27.2 ccm N (20.5°, 737 mm). — 0,2563 g Sbst.: 0.1852 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{18}O_2N_4S$. Ber. C 58.18, H 5.45, N 16.96, S 9.69.
Gef. » 58.15, » 5.59, » 16.98, » 9.91.

Das vorliegende Thiocarbazid lässt sich mittels Aetzalkali in bekannter Weise zum

1-Phenyl-4-anilido-5-thiourazol,



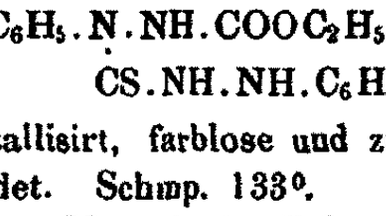
condensiren, das aus verdünntem Alkohol in gut ausgebildeten, wasserklaren Kryställchen erhalten werden kann, die sich bei längerem Liegen milchig trüben. Schmp. 184°. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. Die Substanz besitzt saure, aber keine basischen Eigenschaften.

0.2022 g Sbst.: 0.4396 g CO_2, 0.0777 g H_2O. — 0.1798 g Sbst.: 31.4 ccm N (16.5°, 743 mm).

$C_{14}H_{12}ON_4S$. Ber. C 59.15, H 4.22, N 19.71.
Gef. » 59.29, » 4.26, » 19.90.

In derselben Weise wie der Diphenylthiocarbazid-carbonsäureester entsteht bei der Combination des Thiochlorids mit *p*-Tolylhydrazin in guter Ausbeute der

2-Phenyl-5-*p*-tolyl-thiocarbazid-carbonsäureäthylester,



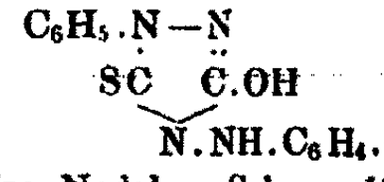
der, aus Alkohol krystallisirt, farblose und zu Büscheln zusammenstehende Nädelchen bildet. Schmp. 133°.

0.1411 g Sbst.: 0.3093 g CO_2, 0.0765 g H_2O. — 0.1915 g Sbst.: 27 ccm N (12°, 736 mm).

$C_{17}H_{20}O_2N_4S$. Ber. C 59.30, H 5.81, N 16.27.
Gef. » 59.78, » 6.02, » 16.20.

Durch Behandeln mit Natronlauge bildet sich aus vorstehendem Carbazid das

Phenyl-*p*-toluido-thiourazol,



Wasserhelle, feine Nadeln. Schmp. 190°.

Ausgehend vom Paratolylhydrazin-*o*-thiocarbonylchlorid-*β*-carbonsäureäthylester (analog dargestellt wie die entsprechende Phenylverbindung; gelbliche Nadeln vom Schmp. 109—110°),

erhält man die isomeren Phenyltolylderivate ebenso leicht und glatt wie die eben beschriebenen.

5-Phenyl-2-*p*-tolyl-thiocarbazid-1-carbonsäureäthylester,

$$(p)CH_3.C_6H_4.N.NH.COOC_2H_5$$
$$CS.NH.NH.C_6H_5,$$

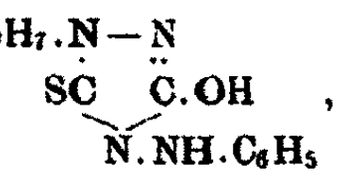
aus Paratolylhydrazin-α-thiocarbonylchlorid-β-carbonsäureester und Phenylhydrazin. Wasserhelle, derbe Krystalle (aus Alkohol), Schmp. 125°. Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether und Benzol.

0.2227 g Sbst.: 32 ccm N (15°, 736 mm).

$C_{17}H_{20}O_2N_4S$. Ber. N 16.27. Gef. N 16.29.

Das aus dem vorliegenden Carbazid zu gewinnende

p-Tolyl-anilido-thiourazol,



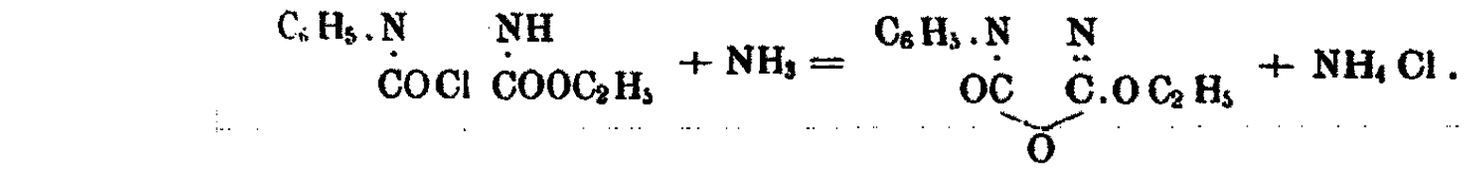
stellt farblose, feine Nadeln dar, die bei 219° schmelzen. Löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in Aether und Benzol.

359. M. Busch und C. Heinrichs: Ueber 1.4-Dialkylurazole.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

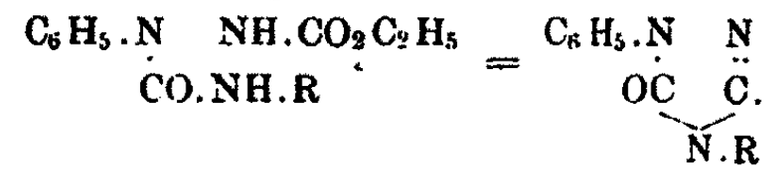
Während Hydrazin und Alkylhydrazine sich mit den α-Carbonylchloriden der Carbazinsäureester, $R.N(COCl).NH.CO_2C_2H_5$, ganz glatt zu Carbazidcarbonsäureester vereinigen (vergl. die vorhergehende Abhandlung), lässt sich auf analogem Wege das Amid $C_6H_5.N(CO.NH_2).NH.CO_2C_2H_5$ nicht gewinnen; es zeigte sich vielmehr, dass Ammoniak dem Chlorid Salzsäure entzieht, wobei eine innere Condensation zum Phenyläthoxybiazolon[1]) erfolgt:



Dagegen verhalten primäre Aminbasen sich analog den Hydrazinen; es resultiren 2.4-Dialkylsemicarbazid-1-carbonsäureester, die von verdünnter Natronlauge schon bei gelindem Erwärmen

[1]) Journ. für pract. Chem. [2] 60, 239 [1899].

gelöst werden, wobei die Molekel unter Verlust von Alkohol sich im Sinne der Gleichung

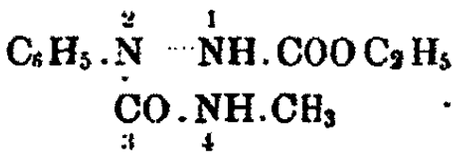


zu einem Triazolcomplex zusammenschliesst. Die so entstehenden 1.4-Dialkylurazole sind starke einbasische Säuren, die Alkalicarbonate zu zerlegen vermögen; sie gleichen in dieser Beziehung der Stammsubstanz, dem Urazol, wie dem ebenfalls schon länger bekannten 1-Phenylurazol.

Experimentelles.

Uebergiesst man das Phenylhydrazindicarbonsäureesterchlorid[1]) mit alkoholischem Ammoniak, so tritt unter Erwärmung vorübergehend Lösung ein; bald scheidet sich Salmiak ab, während auf Zusatz von Wasser das prächtig krystallisirende Phenyläthoxybiazolon gefällt wird. Auch beim Arbeiten in der Kälte, bei Verwendung von wässrigem Ammoniak wie festem Ammoniumcarbonat war das Reactionsproduct kein anderes.

2-Phenyl-4-methyl-semicarbazid-1-carbonsäureäthylester,

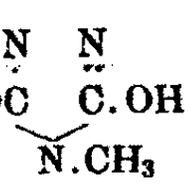


Methylamin wirkt auf Phenylcarbazinsäureester-α-carbonylchlorid sehr heftig ein. Löst man das Chlorid in wenig Alkohol, fügt die für zwei Mol. berechnete Menge Methylamin (in 33-procentiger wässriger Lösung) hinzu, so steigert sich die Reactionstemperatur bis zum Sieden der Flüssigkeit. Aus der erkalteten Lösung wird auf vorsichtigen Zusatz von Wasser das oben genannte Carbazid in Nädelchen gefällt, den Rest gewinnt man aus dem Filtrat durch Verjagen des Alkohols. Das Product krystallisirt aus Benzol-Gasolin in farblosen Nadeln, die bei 131° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether, auch in heissem Wasser, fast unlöslich in Gasolin.

0.2309 g Sbst.: 36.8 ccm N (22°, 744 mm).

$C_{11}H_{13}O_3N_3$. Ber. N 17.72. Gef. N 17.66.

1-Phenyl-4-methyl-urazol,



Der Phenylmethylsemicarbazidcarbonsäureester wird von verdünnter Natronlauge (ca. 5-procentig) beim Erwärmen leicht aufgenommen;

[1]) Diese Berichte 33, 460 [1900].

die Lösung wurde, damit man der vollständigen Condensation zum Urazol sicher sein konnte, einmal aufgekocht und nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei das Reactionsproduct als weisser voluminöser Niederschlag gefällt wurde. Wird die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt, so scheidet sich das Urazol nach einiger Zeit gleich in Nadeln ab. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig oder Alkohol gewinnt man farblose, glänzende Nadeln, die bei 224° schmelzen. Der Körper wird, wie alle nachstehend beschriebenen Urazole, am leichtesten von siedendem Eisessig aufgenommen, weniger von Alkohol, er ist schwer löslich in Benzol und heissem Wasser, kaum löslich in Aether und unlöslich in Gasolin.

0.203 g Sbst.: 0.421 g CO_2, 0.0897 g H_2O. — 0.1894 g Sbst.: 36.8 ccm N (20°, 744 mm).

$C_9H_9O_2N_3$. Ber. C 56.54, H 4.71, N 21.98.
Gef. » 56.60, » 4.93, » 21.90.

Das Methylphenylurazol wird von wässrigem Ammoniak und Alkalicarbonat, wie von Aetzkali spielend gelöst; aus der Lösung in verdünnter Natronlauge kommt auf Zugabe von concentrirter Lauge das Natriumsalz in glänzenden verfilzten Nädelchen zur Abscheidung.

Im Gegensatz zu den 1.4-Diarylurazolen (siehe unten) wird das Methylphenylurazol nur schwer acetylirt; auch die Methylirung vollzieht sich, wie ein gelegentlicher Versuch ergab, nicht so leicht und glatt wie bei den erstgenannten Derivaten. Der Einfluss des in Nachbarstellung befindlichen Acyls macht sich also in einer grösseren Beweglichkeit des Hydroxylwasserstoffes geltend.

Die Acetylverbindung, $C_6H_5.\overset{\cdot}{N}\!-\!\overset{\cdot\cdot}{N}$ / $OC\quad C.O.CO.CH_3$ \ $\overset{}{N}.CH_3$, bildet sich nur beim Erhitzen des Urazols mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat. 1 g Methylphenylurazol wurde mit 5 g Essigsäureanhydrid und 1 g geschmolzenem Natriumacetat 1 Stunde lang unter Rückfluss gekocht. Nachdem das Anhydrid alsdann durch Aufkochen mit Wasser zerstört war, wurde die Flüssigkeit mit Soda neutralisirt, wobei die Acetylverbindung sich flockig abschied. Das Acetylmethylphenylurazol krystallisirt aus Alkohol in schönen farblosen Nadeln, die bei 129° schmelzen; von Natronlauge wird es in der Kälte nicht angegriffen, beim Erwärmen erfolgt bald Lösung unter Verseifung.

0.1526 g Sbst.: 24.1 ccm N (18°, 744 mm).

$C_{11}H_{11}O_3N_3$. Ber. N 18.02. Gef. N 17.82.

Aethyl-phenyl-semicarbazid-carbonsäureäthylester,

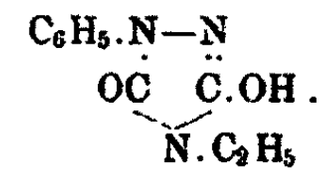
$$C_6H_5.N.NH.COOC_2H_5$$
$$CO.NH.C_2H_5$$

entsteht in analoger Weise wie die Methylverbindung, indem man Aethylamin (in 33-procentiger wässriger Lösung) mit dem Carbonylchlorid des Phenylcarbazinsäureesters in Alkohol zusammenbringt. Die Reactionsflüssigkeit erstarrte beim Abkühlen in Eismischung zu einem steifen Krystallbrei, der abgesaugt und nach dem Trocknen auf Thon aus Benzol-Gasolin umkrystallisirt wurde. Es resultirten auf diese Weise zu grossen Krystallwarzen vereinigte, farblose Nädelchen; dieselben sind leicht löslich in Alkohol, schwerer löslich in Benzol, Aether und heissem Wasser, fast unlöslich in Gasolin. Schmp. 113°.

0.1858 g Sbst.: 0.390 g CO_2, 0.1146 g H_2O. — 0.1848 g Sbst.: 27.8 ccm N (19.5°, 740 mm).

$C_{12}H_{17}O_3N_3$. Ber. C 57.37, H 6.77, N 16.73.
Gef. » 57.24, » 6.85, » 16.78.

4-Aethyl-1-phenyl-urazol



Durch Lösen des Aethylphenylsemicarbazidcarbonsäureesters in verdünnter Natronlauge und darauf folgendes Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde das Urazol in quantitativer Ausbeute erhalten; es krystallisirt aus Alkohol in grossen, glänzenden Blättern vom Schmp. 174° und ist in seinen Löslichkeitsverhältnissen wie in seinem sonstigen Verhalten dem Methylphenylurazol sehr ähnlich.

0.238 g Sbst.: 0.514 g CO_2, 0.1187 g H_2O.

$C_{10}H_{11}O_2N_3$. Ber. C 58.53, H 5.36.
Gef. » 58.89, » 5.54.

Um auch ein Arylalpharylurazol kennen zu lernen, haben wir noch die Darstellung des Benzylphenylurazols unternommen, die sich in der gleichen Weise wie die der oben beschriebenen Derivate und ebenso leicht bewerkstelligen liess. Der

Benzyl-phenyl-semicarbazid-carbonsäureester,

$$C_6H_5.N.NH.COOC_2H_5$$
$$CO.NH.CH_2.C_6H_5$$

aus Benzylamin und Phenylcarbazinsäureäthylester-α-carbonylchlorid krystallisirt aus Benzol in kleinen, zu Warzen vereinigten Nadeln, deren Schmp. bei 143—144° liegt. Leicht löslich in Alkohol, bedeutend schwerer löslich in Aether und Benzol, fast unlöslich in Wasser und Ligroïn.

0.2264 g Sbst.: 27.4 ccm N (19°, 737 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N_3$. Ber. N 13.41. Gef. N 13.49.

Das Semicarbazid löst sich in verdünnter Natronlauge ebenfalls schon bei gelindem Erwärmen; beim Ansäuern gesteht die Flüssigkeit zu einem steifen Krystallbrei des

Benzyl-phenyl-urazols, $C_6H_5.N-N$ / $OC \quad C.OH$ \ $N.CH_2.C_6H_5$.

Das Urazol setzt sich aus alkoholischer Lösung in wasserhellen, langgestreckten, schief abgeschnittenen Täfelchen ab; es wird nur von siedendem, absolutem Alkohol und Eisessig in erheblicher Menge aufgenommen, in Wasser ist es fast unlöslich. Schmp. 232°.

0.1272 g Sbst.: 18.2 ccm N (20.5°, 734 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.77.

Auf aromatische Amine wirkt das Chlorid der Phenylcarbazinsäureester-α-carbonsäure viel weniger energisch ein als auf aliphatische; zwar vollzieht sich die Reaction auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch ohne erhebliche Erwärmung; bei gelinder Wärmezufuhr ist sie in kürzester Frist beendet. Wir führten die Operation auch hier stets in concentrirter, alkoholischer Lösung aus; das resultirende Semicarbazid krystallisirt gewöhnlich direct aus und wird durch vorsichtigen Zusatz von Wasser vollends gefällt, wodurch zugleich das nebenher entstehende, salzsaure Amin in Lösung gehalten wird.

2.4-Diphenylsemicarbazid-1-carbonsäureäthylester,

$C_6H_5.N.NH.COOC_2H_5$ / $CO.NH.C_6H_5$,

aus Phenylcarbazinsäureester-α-carbonylchlorid und Anilin (2 Mol.). Aus verdünntem Alkohol schiesst das Semicarbazid in derben Nadeln an, die jedoch keinen scharfen Schmelzpunkt aufweisen. Derselbe schwankte zwischen 107° und 123°. Durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol erhielten wir schliesslich schön ausgebildete, wasserhelle Prismen, deren Schmelzpunkt ziemlich scharf bei 123° gefunden wurde. Beim Trocknen im Toluolbad stieg der Schmelzpunkt auf 131°, zugleich erlitt die Substanz einen Gewichtsverlust, der ½ Molekül Krystallalkohol entspricht.

0.267 g Sbst. verloren 0.0193 g.

$C_{16}H_{17}O_3N_3 + \frac{1}{2}C_2H_6O$. Ber. C_2H_6O 7.15. Gef. C_2H_6O 7.21.

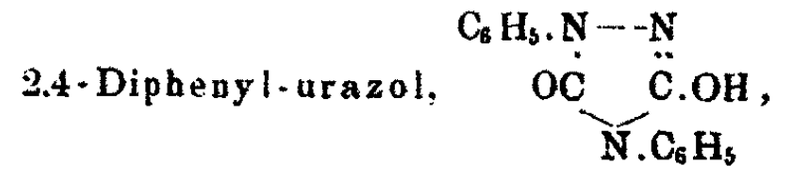
0.2128 g Sbst.: 26 ccm N (11°, 740 mm).

$C_{16}H_{17}O_3N_3$. Ber. N 14.04. Gef. N 14.18.

Den Diphenylsemicarbazidcarbonsäureester kann man andererseits auch aus Phenylcarbazinsäureester und Phenylisocyanat gewinnen. Fügt man zur gesättigten Benzollösung des Esters Phenylisocyanat, so scheidet sich das Carbazid unter lebhafter Erwärmung der Flüssig-

keit gleich als weisse, voluminöse Masse ab. Die Ausbeute entsprach etwa 90 pCt. der theoretisch berechneten.

Das Semicarbazid wird von verdünnter Natronlauge beim Erwärmen leicht gelöst. wobei in glatt verlaufender Reaction das



2.4-Diphenyl-urazol,

entsteht, das beim Ansäuern der Flüssigkeit als weisser Niederschlag gefällt wird. Das Urazol kommt aus absolutem Alkohol in prächtig glänzenden, schmalen Blättchen zur Abscheidung, aus Eisessig erhält man mehr derbe Krystalle. Die Substanz ist leicht löslich in warmem Alkohol, Eisessig und Chloroform, weniger in Benzol, schwer löslich in Aether, fast unlöslich in Wasser und Ligroïn. Schmp. 163°.

0.2271 g Sbst.: 0.5534 g CO_2. 0.0924 g H_2O. — 0.166 g Sbst.: 24.1 ccm N (16°, 731 mm).

$C_{14}H_{11}O_2N_2$. Ber. C 66.40, H 4.34, N 16.60.
Gef. » 66.45, » 4.50, » 16.27.

Das Diphenylurazol ist eine starke einbasische Säure, die von verdünnter Ammoniakflüssigkeit wie von Alkalicarbonatlösung spielend leicht aufgenommen wird. Die Alkalisalze können auf Grund ihrer Unlöslichkeit in den concentrirten Aetzlaugen leicht zur Abscheidung gebracht werden. Das Kaliumsalz krystallisirt in weissen verfilzten Nädelchen, das Natriumsalz kann in grossen, glänzenden Nadeln gewonnen werden, indem man die alkalische Lösung des Urazols mit concentrirter Natronlauge bis zur Trübung versetzt, die Trübung durch Erwärmen wieder zur Lösung bringt und nun die Flüssigkeit langsam erkalten lässt. Das Salz enthält Krystallwasser; eine im Toluolbad getrocknete Probe zeigte einen Gewichtsverlust, der ungefähr 4 Molekülen Wasser entsprechen würde; die gefundenen Zahlen waren zu niedrig (gef. H_2O 18.5, ber. H_2O 20.7), da das Salz wahrscheinlich schon etwas verwittert war. Die getrocknete Probe besass den entsprechenden Gehalt an Natrium.

0.3412 g Sbst.: 0.0819 g Na_2SO_4.

$C_{14}H_{10}O_2N_2Na$. Ber. Na 8.36. Gef. Na 7.77.

Das Diphenylurazol-Calcium krystallisirt in mikroskopisch kleinen Blättchen, die zu rundlichen Aggregaten vereinigt sind, es ist löslich in heissem Wasser. 1.4-Diphenylurazol siedet unter partieller Zersetzung; es erweist sich gegen wässrige Mineralsäuren wie gegen Aetzalkali sehr beständig und wird von diesen Agentien auch bei Siedetemperatur nicht zerstört; beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr blieb es bis zu einer Temperatur von 130° unverändert, oberhalb dieser Grenze trat bald vollkommener Zerfall ein.

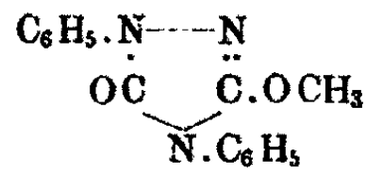
In Uebereinstimmung mit der angenommenen Enolform wird die Verbindung durch salpetrige Säure nicht angegriffen.

Acetyl-diphenylurazol, $C_{14}H_{10}ON_3.O.CO.CH_3$. Die Acetylirung des Diphenylurazols vollzieht sich ziemlich glatt bei etwa halbstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Die Acetylverbindung schiesst aus Alkohol in haarfeinen, langen, seidenglänzenden Nadeln an. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroïn und Wasser. Schmp. 166°. Durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wird die Acetylgruppe leicht wieder abgespalten.

0.2171 g Sbst.: 28.1 ccm N (22°, 735 mm).

$C_{16}H_{13}O_3N_3$. Ber. N 14.23. Gef. N 14.17.

Durch Behandeln mit Jodmethyl wird das Diphenylurazol leicht und glatt methylirt. Der resultirenden Methylverbindung darf in Analogie zum Methylderivat des Phenylanilidourazols (vergl. die Abhandlung von Busch in diesem Heft) mit ziemlicher Sicherheit die Constitution



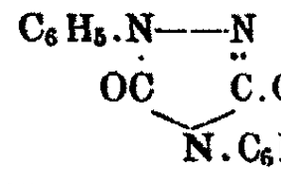
zuertheilt werden; sie ist demnach ein Methoxydiphenyltriazolon. Diphenylurazol wurde mit der zur Salzbildung erforderlichen Menge Aetzkali in Methylalkohol gelöst und mit Jodmethyl eine halbe Stunde auf dem Wasserbade unter Druck erhitzt. Nachdem alsdann das überschüssige Jodmethyl verjagt war, wurde das Methylirungsproduct aus der schwach alkalischen Flüssigkeit durch Wasser gefällt. Die in vorzüglicher Ausbeute ausfallende Methylverbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schön ausgebildeten, wasserhellen, langen, spröden Nadeln, die bei 134° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Aether und Benzol. Durch den Eintritt der Methylgruppen hat das Urazol natürlich seine Säurenatur eingebüsst; doch sind basische Eigenschaften ebensowenig wie beim Urazol vorhanden.

0.2185 g Sbst.: 30.7 ccm N (20°, 739 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.62.

Im Folgenden seien noch kurz die Eigenschaften der beiden isomeren Phenylparatolylurazole angegeben, die sich wie das Diphenylderivat ohne Schwierigkeit gewinnen liessen.

1-Phenyl-4-paratolyl-urazol,



Der für die Darstellung dieses Urazols erforderliche Phenyltolylsemicarbazidcarbonsäureäthylester (aus Phenylcarbazin-

säureester-α-carbonylchlorid und Paratoluidin), $C_6H_5.N.NH.CO_2C_2H_5$, $CO.NH.C_7H_7$, bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, Blättchen vom Schmp. 134°.

0.1868 g Sbst.: 22.8 ccm N (20°, 738 mm).

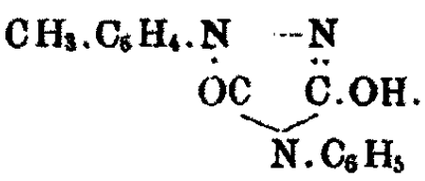
$C_{17}H_{19}O_3N_3$. Ber. N 13.41. Gef. N 13.54.

Das aus diesem Carbazid unter dem Einfluss von wässrigem Aetzalkali entstehende Urazol krystallisirt aus absolutem Alkohol in sehr feinen, verfilzten Nädelchen, aus Eisessig, von dem es am leichtesten gelöst wird, in derben Nadeln. Fast unlöslich in Aether und Benzol. Schmp. 189—190°.

0.1801 g Sbst.: 25.4 ccm N (18°, 740 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.85.

1-Paratolyl-4-phenyl-urazol,



Für die Gewinnung dieses Urazols geht man vom *p*-Tolylcarbazinsäureäthylester aus, der sich aus Tolylhydrazin und Chlorkohlensäureester nach der früher für die Phenylverbindung angegebenen Methode in guter Ausbeute erhalten lässt. Der in den gebräuchlichen Solventien leicht lösliche Ester stellt farblose oder schwach gelbliche, derbe Nadeln (aus Ligroïn) dar, die bei 89—90° schmelzen.

0.1466 g Sbst.: 19.5 ccm N (20°, 741 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.82.

Das Chlorid der α-Carbonsäure, $C_7H_7.N(COCl).NH.CO_2C_2H_5$, bildet sich, wenn man die Lösung des Esters (10 g) in Benzol allmählich in eine siedende, 20-procentige Toluollösung von Phosgen (75 g) einträgt. Die auf dem Wasserbade möglichst eingeengte Reactionsflüssigkeit liefert beim Verrühren mit etwas Ligroïn einen Krystallbrei, aus dem durch Umkrystallisiren aus Ligroïn das Säurechlorid in weissen Nädelchen vom Schmp. 94° gewonnen wird.

0.1663 g Sbst.: 0.093 g Ag Cl.

$C_{11}H_{13}O_3N_2Cl$. Ber. Cl 13.83. Gef. Cl 13.88.

Das Chlorid setzt sich mit Anilin zum 2-*p*-Tolyl-4-phenyl-semicarbazid-1-carbonsäureester, $C_7H_7.N(CO.NH.C_6H_5).NH.CO_2C_2H_5$, um, welcher aus verdünntem Alkohol in stark glänzenden, flachen Nädelchen krystallisirt, die von den gebräuchlichen Solventien mit Ausnahme von Ligroïn, in welchem sie fast unlöslich sind, leicht aufgenommen werden. Schmp. 96—97°. Das Semicarbazid liefert beim Behandeln mit Natronlauge in bekannter Weise das 1-*p*-Tolyl-

4-phenyl-urazol, welches aus absolutem Alkohol in glänzenden Blättern zur Abscheidung kommt. Die Substanz erweicht oberhalb 195° und schmilzt bei 201°, sie wird nur von siedendem Alkohol und Eisessig in grösseren Mengen aufgenommen.

0.155 g Sbst.: 21.6 ccm N (18°, 740 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.66.

360. Alfred Stock und Walther Doht: Die Reindarstellung des Antimonwasserstoffes.

[Aus dem I. Chem. Inst. der Univ. Berlin.]

(Eingegangen am 10. Juli 1901.)

Antimonwasserstoff, SbH_3, war bisher in reinem Zustande nicht bekannt. Man nahm vielmehr an — wie unsere im Folgenden beschriebenen Versuche zeigen, zu Unrecht —, dass das Gas schon bei sehr niederer Temperatur dissociire und daher bei gewöhnlicher Temperatur nur mit einem grossen Ueberschuss von Wasserstoff gemengt zu erhalten sei.

Entdeckt wurde der Antimonwasserstoff 1837 von Lewis Thompson[1]) und unabhängig von diesem durch Pfaff[2]). Beide fanden, dass Antimonverbindungen im Marsh'schen Apparate dem Arsen entsprechende Reactionen zeigen. Noch in demselben Jahre veröffentlichte Simon[3]) ausführlichere Untersuchungen über das neue Gas, sein Verhalten gegen verschiedene Reagentien, vornehmlich aber über seine Unterscheidung vom Arsenwasserstoff. Diese letztere Frage interessirte überhaupt in den nächsten Jahren die Chemiker, welche sich mit dem Antimonwasserstoff beschäftigten, am meisten. Die französische Akademie ernannte wiederholt Commissionen zur Prüfung der wegen ihrer Bedeutung für die gerichtliche Chemie wichtigen Marsh'schen Probe. So kommt es, dass man über das analytische Verhalten des neuen Gases bald völlig unterrichtet war; um so weniger wusste man aber von seinen übrigen Eigenschaften, da alle Darstellungsmethoden neben einem grossen Ueberschuss von Wasserstoff nur äusserst wenig Antimonwasserstoff lieferten. Die Angaben der verschiedenen Verfasser widersprechen sich denn auch zum grossen Theile; die Einen[4]) hielten ihn für geruchlos, andere meinten, er rieche nach Arsenwasserstoff u. dergl. mehr. Einige der Autoren haben zweifellos fast reinen Wasserstoff mit minimalen

[1]) London und Edinb. phil. Mag. May 1837, 353; auch Journ. f. prakt. Chem. 11, 369 [1837].

[2]) Pogg. Ann. 42, 339 [1837]. [3]) Pogg. Ann. 42, 563 [1837].

[4]) Vergl. Capitaine, Journ. de Pharm. 1839, 516.

Mengen Antimonwasserstoff unter den Händen gehabt. Die meisten wählten die Zersetzung von Antimonzinklegirungen durch verdünnte Säuren zur Entwickelung des Gases[1]), dabei blieb allerdings der bei weitem grösste Theil des Antimons elementar abgeschieden zurück; dasselbe ist der Fall, wenn man in einer sauren Antimonlösung durch Einbringen von Zink Wasserstoff entwickelt[2]). Ersetzt man dabei das Zink durch Eisen, so entsteht überhaupt kein Antimonwasserstoff[3]). Dagegen bildet er sich beim Zersetzen vieler anderer Antimonlegirungen mit verdünnten Säuren, z. B. aus Antimonkalium[4]), aus Legirungen des Antimons mit den alkalischen Erden[5]) oder mit Thallium[6]) und Blei[7]). Gumpert[8]) rieth zur Darstellung von Antimonwasserstoff in möglichst concentrirtem Zustande Natriumamalgam mit einer ziemlich gesättigten Lösung von Antimontrichlorid zu übergiessen. Nach einer Reihe weiterer kleinerer Arbeiten[9]), welche nur einzelne Eigenschaften des Antimonwasserstoffgases behandelten, erschien 1876 eine Abhandlung von Jones[10]), welcher die verschiedenen Darstellungsmethoden nachgeprüft und den Antimonwasserstoff zu analysiren versucht hatte. Auf die Formel des Antimonwasserstoffgases als SbH_3 war bis dahin nur aus der Analyse der mit Silbernitrat erhaltenen Verbindung $SbAg_3$, welche Lassaigne[11]) analysirt hatte, geschlossen worden. Rose[12]) hatte dagegen eine andere Zusammensetzung des Antimonwasserstoffes angenommen, weil er mit Quecksilberchloridlösung anders zusammengesetzte Niederschläge erhielt, als mit Arsen- und Phosphorwasserstoff. Jones, der sich der Gumpert'schen Darstellungsweise als der vortheilhaftesten bediente, versuchte zunächst das erhaltene Gas durch Messung der Volumzunahme beim Durchschlagen elektrischer Funken zu analysiren. Das glückte ihm nicht, weil der Antimongehalt des Gases zu gering war. Dagegen gelang es ihm, das Verhältniss des Antimons zum gebundenen Wasserstoff

---

[1]) S. Vogel, Journ. f. prakt. Chem. 13, 55 [1838]; Meissner und Haukel, Journ. f. prakt. Chem. 25, 243 [1842].

[2]) Vgl. Jacquelain, Compt. rend. 16, 28 [1843].

[3]) Vergl. Dupasquier, Compt. rend. 14, 511 [1842].

[4]) Schiel, Ann. d. Chem. 104, 223 [1857].

[5]) Caron, Compt. rend. 48, 440 [1859].

[6]) Carstanjen, Journ. für prakt. Chem. 102, 65, 129 [1867].

[7]) v. d. Planitz, diese Berichte 7, 1664 [1874].

[8]) Journ. für prakt. Chem. 94, 398 [1865].

[9]) Dragendorf, Zeitschr. für analyt. Chemie 5, 200 [1866]; Husson, Compt. rend. 67, 56 [1868]; Mahn, Jenaische Zeitschr. für Med. u. Naturw., 1869. Skey, Chem. News 34, 147 [1876].

[10]) Journ. of the Chem. Society 29, 641 [1876].

[11]) Journal de Chimie Médicale 17, 443.

[12]) Pogg., Ann. d. Chem. 51, 423 [1840].

ungefähr als 1 : 3 zu ermitteln, indem er das Gas im Sonnenlicht über Schwefel leitete, wobei die Reaction $2\,SbH_3 + 6\,S = Sb_2S_3 + 3\,H_2S$ erfolgt. Weitere Analysen des Gases waren vor unseren Untersuchungen nicht gemacht worden.

Riban[1]) untersuchte 1879 die Absorption von Antimonwasserstoff durch Kupferchlorür, und Poleck und Tümmel[2]) beschrieben die mit Silbernitrat zu erhaltenden Niederschläge. Für die Erzeugung des Antimonwasserstoffes kneteten sie 8 Theile frisch reducirtes trockenes Antimon mit 400 Theilen 2-procentigen Natriumamalgams zusammen und zersetzten die Mischung mit Wasser.

1886 machte Olszewski[3]) den Versuch, den Antimonwasserstoff mit Hilfe siedenden Aethylens (Sdp. — 102.5°) zu verflüssigen und so rein darzustellen. Er giebt an, dass er ihn zunächst als weisse schneeartige Masse erhalten habe, welche beim langsamen Steigen der Temperatur bei — 91.5° schmolz. Bei — 65 bis — 56° trat dann unter Antimonabscheidung eine starke Zersetzung der Substanz ein, während eigentliches Sieden erst bei — 18° begann. Olszewski erklärte mit dieser Erscheinung, dass nämlich die Zersetzungstemperatur des Antimonwasserstoffes weit unter seinem Siedepunkt liege, die Thatsache, dass nach allen Darstellungsmethoden nur ganz antimonarme Gasgemenge zu erhalten sind. Seine Angaben, welche in die gesammte Litteratur übergingen, sind, wie wir bei unseren Versuchen fanden, irrthümlich; wahrscheinlich enthielt das Gas Verunreinigungen, welche die leichte Zersetzlichkeit veranlassten, vielleicht kam es auch mit Luft in Berührung, deren Gegenwart selbst in Spuren den Zerfall in Antimon und Wasserstoff ausserordentlich beschleunigt.

Die Olszewski'sche Arbeit scheint die Chemiker von der weiteren Untersuchung des Antimonwasserstoffes abgeschreckt zu haben. Denn nur eine auffallend geringe Zahl von Arbeiten beschäftigten sich in neuerer Zeit mit ihm. Brunn[4]) fand, dass das Gas durch Jod ähnlich dem Arsenwasserstoff ganz zersetzt werde, mit Schwefelwasserstoff schon im Dunkeln und bei Luftabschluss reagire und bei 150° vollständig in seine Componenten zerfalle. Bartels[5]) beschäftigte sich mit der Einwirkung des Antimonwasserstoffgases auf Metallsalzlösungen, und Berthelot und Petit[6]) endlich bestimmten die Bildungswärme des Gases zu — 84.5 Cal., indem

[1]) Compt. rend. 88, 584 [1879]. [2]) Diese Berichte 16, 2435 [1883].
[3]) Monatsh. für Chem. 7, 371 [1886].
[4]) Diese Berichte 21, 2546 [1888] und 22, 3202 [1889].
[5]) Inaugur.-Dissertation, Berlin. 1889.
[6]) Compt. rend. 108, 546 [1889] u. Ann. de Chem. et de Phys. [6], 17, 65 [1889].

sie es mit dem gleichzeitig entwickelten Wasserstoff in eine salzsaure Lösung von Brom in Bromkalium leiteten, wobei die Reaction $SbH_3 + 8\,Br = SbBr_5 + 3\,HBr$ stattfindet. Seitdem ist über den Antimonwasserstoff nicht mehr gearbeitet worden.

Die Leichtigkeit, mit der man heute die Verflüssigung der Gase mittels flüssiger Luft bewerkstelligen kann, veranlasste uns, die Versuche zur Reindarstellung des Gases durch vorherige Verflüssigung noch einmal aufzunehmen. Wir hatten dabei, wie vorausgeschickt sei, im Gegensatz zu Olszewski, den gewünschten Erfolg. Da es uns zunächst nur darauf ankam, festzustellen, ob reiner Antimonwasserstoff existenzfähig ist, so bedienten wir uns zu seiner Entwickelung der von Jones und Olszewski angewandten Methoden, ohne uns zunächst mit einer Prüfung der anderen früher vorgeschlagenen zu befassen. Durch Einwirkung von angesäuerter Antimonlösung auf Natriumamalgam gewinnt man ein relativ antimonreiches Gas, welches aber wegen des schwer zu vermeidenden Carbonatgehaltes des Amalgams Kohlensäure enthält, die sich zugleich mit dem Antimonwasserstoff condensirt und bei dem dadurch nothwendig gewordenen fractionirten Verdampfen Verluste an Letzterem bedingt. Wenn man eine Antimonzinklegirung mit durch Auskochen von Kohlensäure befreiter Salzsäure zersetzt, vermeidet man allerdings die Bildung der Kohlensäure, erhält aber auch ein sehr antimonarmes Gas. Wir verwandten eine Legierung von 25 pCt. Antimon und 75 pCt. Zink. Es ist das die antimonärmste Legirung, welche noch so spröde ist, dass sie gepulvert werden kann. Kleine Portionen dieses grobgepulverten Antimonzinks, je etwa 1 g, wurden mit einigen Cubikcentimetern concentrirter Weinsäurelösung übergossen (der Weinsäurezusatz begünstigt die Antimonwasserstoffentwickelung) und mit verdünnter Salzsäure überschichtet. Wir nahmen die Entwickelung in kurzen Reagensgläschen vor, deren mehrere nebeneinandergeschaltet mit dem Trockenapparate in Verbindung standen. Sobald die Gasentwickelung in einem der Gläschen nachliess, wurde es mit frischer Legierung und Säure beschickt. Das entwickelte Gas passirte zwei Waschgläschen mit eiskaltem Wasser und wurde dann durch Phosphorpentoxyd getrocknet. Uebrigens war sein Gehalt an Antimonwasserstoff immer ein sehr geringfügiger. Die einzelne Operation, die etwa $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden dauerte, lieferte uns nur 0.1 — 0.15 g reines Antimonwasserstoffgas. Eigenthümlich war es, dass Antimonzinklegirungen, die wir auf gleiche Weise erhalten hatten, sehr verschiedenartige Ausbeuten an Antimonwasserstoff lieferten. Es scheint, dass vielleicht kleine Verunreinigungen der angewendeten Materialien von Einfluss auf den Antimongehalt des entwickelten Wasserstoffs sind. Zur Condensation diente uns ein dünnwandiges enges U-Röhrchen, das in flüssiger Luft gekühlt wurde. Die oberen Teile seiner beiden Schenkel waren durch ein Querrohr ver-

bunden; ein Dreiweghahn gestattete, beim Wiederverdampfen des verflüssigten Antimonwasserstoffs den einen Schenkel an seinem oberen Theile direct mit dem anderen zu verbinden; dadurch wurde der Wasserstoff beim Ansteigen des 60 Mal schwereren Antimonwasserstoffs in beiden Schenkeln des U-Rohres rasch und gleichmässig verdrängt.

Der Antimonwasserstoff setzte sich unmittelbar unter der Einleitungsstelle als fester, weisser Ring ab. Gelegentlich bildete er auch farblose kleine Krystalle. Sobald man durch Herausnehmen des U-Röhrchens aus der flüssigen Luft die Temperatur erhöhte, schmolz er zu einem farblosen Tropfen zusammen, der bei höherer Temperatur ohne Hinterlassung irgend eines Rückstandes (manchmal blieb ein wenig Wasser zurück, wenn die Gasentwickelung etwas schnell erfolgt war) verdampfte. Wir fingen das Gas unter Verwerfung der ersten, Wasserstoff enthaltenden, Antheile über Quecksilber auf. Es erwies sich als völlig reiner Antimonwasserstoff, der keineswegs so leicht zersetzlich ist, wie man bisher annahm. Bei Luftabschluss und in gut ausgespülten, von Alkali befreiten Gläsern, hält er sich stundenlang auch im Licht ganz unzersetzt. Dagegen ist er äusserst empfindlich gegen Einwirkung von Luft, welche schon in Spuren eine fast momentan beginnende Antimonabscheidung hervorruft. Aehnlich wirkt lufthaltiges Wasser, indem es sich bereits nach kurzem Durchleiten des Gases gelb färbt und trübt, während ausgekochtes Wasser klar bleibt.

Zur Analyse des Gases bestimmten wir erstens die Volumzunahme, welche es beim Durchschlagen des Funkens oder beim Erwärmen erfährt. Der elektrische Funke bewirkt augenblicklichen Zerfall in Antimon und Wasserstoff unter Explosion. Längeres Durchschlagen ruft keine Veränderung weiter hervor; die bei der Explosion erfolgende Volumzunahme beträgt genau die Hälfte des ursprünglichen Volums:

I. 20.0 ccm ergaben nach dem Durchschlagen des Funkens 30.0 ccm.
II. 23.96 » » 35.94 ccm.

Die explosionsartige Zersetzung erfolgt auch noch, wenn der Antimonwasserstoff mit Wasserstoff gemengt ist: Ein Gas, welches 40 pCt. Wasserstoff enthielt, explodirte, ein anderes mit 75 pCt. Wasserstoff dagegen nicht mehr. Das Antimon scheidet sich bei der Explosion als graues Pulver ab, welches sich bei längerem Stehen mit dem Quecksilber amalgamirt.

Erwärmt man das das Gas enthaltende Glasrohr mit einem Bunsenbrenner, so scheidet sich das Antimon nach kurzer Zeit quantitativ als festhaftender Spiegel von der Farbe des Quecksilbers ab. Das Volum vermehrt sich auch hierbei genau um die Hälfte.

24.0 ccm gaben 36.0 ccm.

Dass das zurückbleibende Gas reiner Wasserstoff war, zeigte uns der eudiometrische Versuch.

9.15 ccm verbrauchten bei der Explosion mit überschüssigem Sauerstoff 4.57 ccm O.

Um die Dichte des reinen Gases zu bestimmen, füllten wir ein kleines Pyknometer mit ihm und bestimmten die Gewichtszunahme gegen sein Gewicht, wenn es mit Luft gefüllt war.

13.828 ccm Antimonwasserstoff wogen bei 22.5° und 765 mm Druck 0.0717 g, d. h. 1 ccm wog 0.00518 g. Daraus folgt die Dichte, bezogen auf Wasserstoff von gleicher Temperatur und Druck, = 61.83 statt der für SbH_3 berechneten 61.5. Auf Luft bezogen ist sie 4.303. Eine zweite Bestimmung ergab die Werthe 61.65, bezw. 4.291.

Um noch einen letzten Beweis für die Richtigkeit der Formel SbH_3 zu haben, machten wir eine Antimonbestimmung des Gases. Eine gewogene Menge desselben wurde langsam durch einen Wasserstoffstrom verdrängt und die Hauptmenge des Antimons als Spiegel beim Durchleiten durch ein erhitztes Rohr abgeschieden. Zum Schluss passirte das Gas einen mit warmem Königswasser gefüllten Kugelapparat. Das im Rohr abgeschiedene Antimon wurde in Königswasser gelöst, das Chlor durch Kochen und Zugabe von schwefliger Säure zerstört und das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt, um, im Kohlensäurestrom auf 225° erhitzt, als Sb_2S_3 zur Wägung gebracht zu werden.

0.0717 g SbH_3 ergaben 0.0691 Sb; berechnet ist 0.0699 g Sb.

Mit der Bemerkung, dass der reine Antimonwasserstoff einen sehr charakteristischen, dumpfigen, schwach an Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch, ganz verschieden von dem des Arsen- oder Phosphorwasserstoffes, hat, wollen wir diese erste Mittheilung schliessen. Später werden wir über das Gas, den Werth der verschiedenen Darstellungsmethoden, seine chemischen, physikalischen und physiologischen Eigenschaften ausführlich berichten.

361. A. Buntrock: Zur neueren Entwickelung der Anthrachinonfarbenchemie.

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

Die Bemerkungen des Hrn. Liebermann am Schlusse seiner Ausführungen: »Die Beizfärberegel halte ich für etwas noch nicht definitiv Abgeschlossenes, aber für ein entwickelungsfähiges Stück Erkenntniss auf dem schwierigen Gebiet der Färberei; gut untersuchte widersprechende Fälle können die Theorie klären und erweitern« (diese Berichte 34, 1562 [1901]) geben mir Veranlassung, nochmals

auf die Liebermann-v. Kostanecki'sche Regel zurückzukommen. Gleichzeitig benutze ich diese Gelegenheit, um einige Missverständnisse, die Hrn. Liebermann bei der Durchsicht meiner Arbeit in der »Revue générale des matières colorantes« (5, 99) unterlaufen sind, klar zu legen.

Die bekannte Regel von Liebermann und v. Kostanecki hat der wissenschaftlichen Alizarinfarbenchemie in den ersten Stadien ihrer Entwickelung werthvolle Fingerzeige gegeben. Allein eine Anzahl von Autoren wissenschaftlicher Werke, darunter die Verfasser der Lehrbücher der Farbenchemie, haben den Fehler begangen, die Regel zu verallgemeinern und die Verallgemeinerungen vorzeitig zu einem Dogma zu erheben. Die Farbenindustrie ist jedoch bei den einfachen Alizarinderivaten nicht stehen geblieben; sie hat sich naturgemäss weiter entwickelt, und sie hat Tausende von Produkten erzeugt, die sich der vor langen Jahren aufgestellten Regel nicht mehr unterordnen lassen, und erst recht nicht den Verallgemeinerungen der Lehrbücher der Farbenchemie entsprechen.

In unseren Lehrbüchern der Farbenchemie nämlich zieht sich wie ein rother Faden durch sämmtliche Kapitel über Anthrachinonfarbstoffe der Satz, nur Oxyanthrachinone können Farbstoffe sein, und ihre technische Verwendbarkeit beruht lediglich darauf, dass sie 2 Hydroxylgruppen in Orthostellung enthalten — und das trotz der Entwickelung der Anthrachinonfarbenindustrie während des letzten Jahrzehnts.

Dieser Ansicht, die nahe daran war, sich zu einem Hemmschuh für die Entwickelung der wissenschaftlichen und der technischen Anthrachinonfarbenchemie auszubilden, musste endlich einmal entgegengetreten werden, zumal es nicht in der Absicht Liebermann's und v. Kostanecki's zu liegen schien, diese Correctur unter Berücksichtung der neueren Fortschritte selbst vorzunehmen.

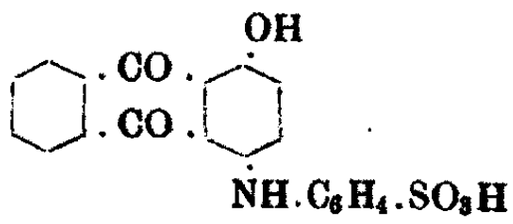
Lediglich gegen die Verallgemeinerungen der Lehrbücher richteten sich meine Ausführungen in der »Revue générale«, wie jeder finden wird, der sich die Mühe nimmt, meine Publication zu lesen. Hrn. Liebermann aus diesen Verallgemeinerungen der Lehrbücher irgend einen Vorwurf zu machen, habe ich selbstverständlich vermieden.

Ich habe nicht bestritten, dass Liebermann und v. Kostanecki ihre Regel für hydroxylirte Anthrachinone aufgestellt haben; dass die Regel als solche nicht für Produkte gültig sein könne, die überhaupt keine Hydroxylgruppen enthalten, bedarf der besonderen Versicherung nicht. Allerdings habe ich gesagt, dass die Liebermann-Kostanecki'sche Regel auf die ausschliesslich hydroxylirten, d. h. nur mit Hydroxylgruppen, nicht mit anderen Substitutionsgruppen versehenen Anthrachinone einzuschränken sei. Hr. Liebermann ist

jedoch nicht der gleichen Ansicht, sondern versucht, auch andere Farbstoffe, die der Regel thatsächlich nicht mehr entsprechen, ihr unterzuordnen. Diesen Versuch darf ich als nicht geglückt bezeichnen. Ich werde im Nachfolgenden meine Einwände geltend machen, und zwar lediglich in der Absicht, zur Klärung der Sachlage beizutragen, ohne im Uebrigen Hrn. Liebermann bei dem Ausbau seiner Regel irgendwie vorzugreifen. Ich werde dabei die gleiche Eintheilung einhalten, wie sie von Hrn. Liebermann im Anschluss an meine frühere Publikation gewählt worden ist.

1) Das sulfirte Condensationsprodukt von Chinizarin und 2 Mol. Anilin ist, obwohl es keine Hydroxylgruppen enthält und infolgedessen Beizen nicht färben kann, ein werthvoller Wollfarbstoff. Dass dieses Beispiel nichts mit der Beizfärberegel zu thun hat, ist selbstverständlich; es dient lediglich zur Widerlegung der Verallgemeinerungen in den Lehrbüchern, da es zeigt, dass Anthrachinone auch ohne Hydroxylgruppen äusserst brauchbare Farbstoffe darstellen können.

2) Das sulfirte Condensationsprodukt von Chinizarin mit 1 Mol. Anilin

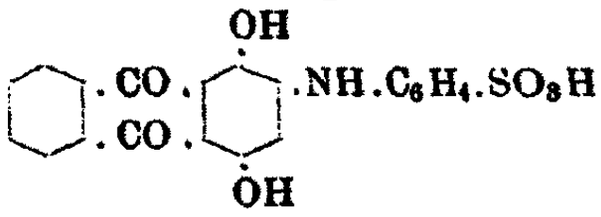


färbt, obwohl es nur eine Hydroxylgruppe enthält, nicht nur ungebeizte, sondern auch gebeizte Wolle, und zwar die erstere dunkelblau, die chromirte Wolle hingegen grünblau. Hr. Liebermann sagt hierzu, dass der genannte Farbstoff chromirte Wolle nur deswegen färbe, weil es Wolle als solche überhaupt färbe; die Chrombeize käme hierbei garnicht in Betracht, sie liefse den Farbstoff unberührt. Wenn thatsächlich die auf chromirtem Material hergestellten Färbungen grüner seien, als die auf ungebeiztem Material erhaltenen, so sei dies auf die grüne Färbung der Chrombeizung zurückzuführen. Dieser letztere Einwurf, der gewiss dem sich mit diesen Fragen rein theoretisch Beschäftigenden nahe liegt, ist verfehlt. Auf ungebeizter Wolle färbt der Farbstoff kein eigentliches Reinblau, sondern ein rothstichiges Blau, während die Färbungen auf chromirter Wolle, wie bereits bemerkt, grünblau sind. Diess Unterschiede sind derart ausserordentlich gross, dass sie unmöglich Jemand, der die Färbungen gesehen hat, auf die geringe grünliche Nuancirung der Wolle durch die Chrombeize zurückführen kann. Dazu kommt noch, dass sich die Färbungen auf chromirter Wolle vor denen auf ungebeizter Wolle durch erheblich grössere Walkechtheit auszeichnen. Ausserdem sei

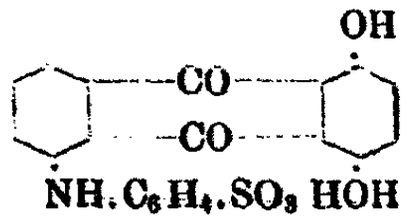
noch bemerkt, dass der Farbstoff auch auf Baumwolle einen blaugrünen Chromlack liefert.

Hr. Liebermann sagt ferner, dass, wenn aber schon schliesslich der Farbstoff auch wirklich Chrombeize anfärbe, dies doch der Regel nichts verschlagen würde, denn die bei der Sulfirung eingetretene Sulfogruppe könne ja neben der Hydroxylgruppe stehen und dann werde diese neue Orthostellung und damit die Regel zur Geltung kommen. Dieser Einwurf wäre vielleicht interessant, wenn die Sulfogruppe wirklich in benachbarte Stellung zur Hydroxylgruppe einträte; das thut sie aber nicht, sondern geht in den Anilinrest, und zwar in Parastellung zum Stickstoff.

Auch zahlreiche andere, verwandte Farbstoffe zeigen, obwohl sie nur eine Hydroxylgruppe enthalten, deutlich beizenfärbenden Charakter. Ferner färbt die Sulfosäure des Purpurinmonoanilids (D. R.-P. 86150 und 84509), die allerdings 2 Hydroxylgruppen enthält, aber nicht in Orthostellung, — ihre Constitution ist

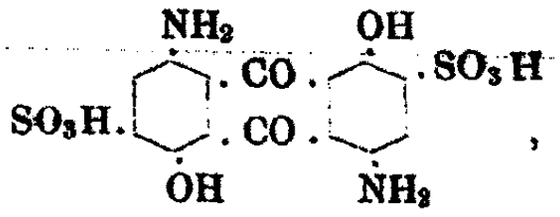


(D. R.-P. 95271) — ungebeizte Wolle roth, chromgebeizte Wolle intensiv violet. Auch auf Baumwolle bildet dieser Farbstoff sowohl rothe Thonerdelacke, als auch violette Chromlacke. Noch viel markanter ist der Unterschied zwischen den Färbungen auf ungebeizter und gebeizter Wolle bei dem isomeren Farbstoffe des deutschen Patentes 116867.



Es steht also fest, dass Oxyanthrachinone, auch wenn sie nur eine Hydroxylgruppe enthalten, oder mehrfach hydroxylirte Anthrachinone, auch wenn sie Hydroxylgruppen nicht in Orthostellung enthalten, entgegen der Liebermann-Kostanecki'schen Regel Beizen anfärben.

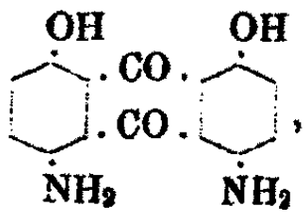
3) Diamidoanthrarufindisulfosäure,



und die analog zusammengesetzte Diamidochrysazindisulfosäure färben sowohl ungebeizte als auch gebeizte Fasern an, in letzterem Falle

ebenfalls unter Bildung von Lacken. Nach Hrn. Liebermann widerspricht diese Thatsache keineswegs der Regel, wenn man nämlich die Regel dahin erweitert, dass an Stelle des einen der beiden, von der Regel geforderten Hydroxyle auch eine Sulfogruppe stehen könne; hier befänden sich dann ebenfalls (s. oben) eine Sulfo- und eine Hydroxyl-Gruppe in Orthostellung und betheiligten sich gemeinsam an der Lackbildung.

Es muss gewiss mit Freuden begrüsst werden, dass Hr. Liebermann seine Regel weiter auszubauen und sie den gegebenen Verhältnissen anzupassen versucht. Allein in dem vorliegenden Falle ist doch zu berücksichtigen, dass sich einstweilen in der gesammten Farbenchemie kein Anhalt dafür bietet, dass der Sulfogruppe lackbildende Eigenschaften zuzuschreiben sind, und ferner hauptsächlich, dass beispielsweise *p*-Diamidochrysazin,



welches keine Sulfogruppe enthält, chromirte Wolle in schönen grünblauen Nuancen, ungebeizte Wolle hingegen röthlich blau anfärbt Der Sulfogruppe ist ein Einfluss auf die Lackbildung in der Form, wie sie Liebermann annimmt, nicht zuzuschreiben.

Ich glaube damit auf sämmtliche Einwürfe des Hrn. Liebermann eingegangen zu sein, und ich vermag keinen einzigen Grund dafür zu finden, dass Hr. Liebermann annehmen kann, er habe meine einleitende Notiz in der citirten französischen Zeitschrift widerlegt. Ich bin nach wie vor der Ansicht, dass die wissenschaftliche Besprechung der Anthrachinonfarbstoffe, soll sie anders zur Förderung der Ausbildung jener Kreise dienen, die der Farbenchemie Interesse entgegenbringen, und damit zum Nutzen der Farbenindustrie selbst beitragen, endlich in andere Bahnen gelenkt werden muss.

Es würde sich vielleicht empfehlen, der zusammenfassenden Besprechung aller Anthrachinonfarbstoffe einen ähnlichen Gedankengang zu Grunde zu legen, wie ich ihn schon früher und an anderem Orte[1]) in kurzen Worten zum Ausdruck gebracht habe:

»Unter der grossen Anzahl von Anthrachinonderivaten, welche sich durch äusserst werthvolle Färbeeigenschaften auszeichnen, unterscheidet man 3 Klassen: 1. die ausschliesslich hydroxylirten Anthrachinone, 2. die sowohl hydroxylirten als auch amidirten Anthrachinone, und 3. die ausschliesslich amidirten Anthrachinone. Unter den Gliedern der ersten Klasse, den ausschliesslich hydroxylir-

[1]) Lehne's Färber-Zeitung 1901, S. 179.

ten Derivaten, hat sich ergeben, dass sie nur dann wirkliche Färbeeigenschaften besitzen, wenn sie wenigstens 2 Hydroxyle in Orthostellung enthalten; sie färben nur gebeizte Fasern. Die gleichzeitig hydroxylirten und amidirten Anthrachinone, Klasse 2, färben sowohl gebeizte thierische und pflanzliche Fasern als auch ungebeizte Wolle und Seide; Hydroxylgruppen in Orthostellung müssen diese Farbstoffe nicht nothwendigerweise enthalten. Die Farbstoffe der Klasse 3, ausschliesslich amidirte Anthrachinonderivate, färben nur ungebeizte thierische Fasern.«

Ich denke, Hr. Liebermann kann dieser Einschränkung seiner Regel zustimmen. Für eine spätere Ergänzung wären etwa die vorstehend aufgeführten Thatsachen mit zu berücksichtigen. Selbstverständlich wird ein solcher Ausbau, soll er allen Einwürfen Stand halten, nicht nur auf Grund theoretischer Erwägungen, sondern hauptsächlich auf Grund experimenteller Arbeiten vorzunehmen sein. Hr. Liebermann, der der von ihm mitbegründeten Anthrachinonfarbenindustrie ein so ausgezeichneter Förderer und Berather gewesen ist, wird, nachdem diese Industrie sich als überaus lebensfähig und thatkräftig erwiesen und selbst die Führung übernommen hat, gewiss mit in erster Linie berufen sein, an ihrem theoretischen Ausbau mitzuwirken. Dann aber wird es auch erforderlich sein, die Patentliteratur, welche in neuerer Zeit nahezu die einzige wissenschaftliche Quelle für den Farbenchemiker geworden ist, mit den gewonnenen Resultaten in Einklang zu bringen — und dazu erbitte ich den Beistand des Hrn. Liebermann.

Chemisch-technisches Laboratorium der technischen Hochschule
in Karlsruhe i. B.

---

362. Hugo Voswinckel: Ueber Derivate des Triazans.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

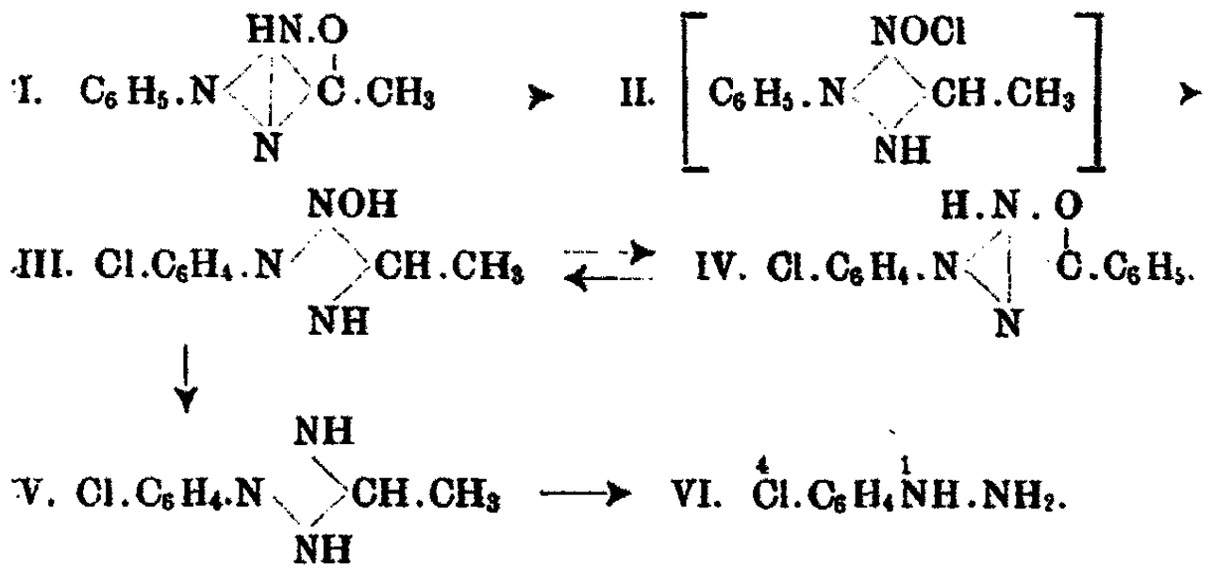
Schon in der ersten Abhandlung [1]) über den obigen Gegenstand wurde die Einwirkung von Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 auf das den Ausgangsgunkt der vorliegenden Untersuchung bildende Condensationsproduct aus Phenylnitrosohydrazin und Aldehydammoniak, das Phenyläthylidenoxycyclotriazan (Formel I, resp. tautomere Formen) bis zu einem gewissen Grade untersucht.

Hierbei wurde die merkwürdige Thatsache constatirt, dass dieser, selbst mit sauren Eigenschaften ausgestattete Körper unter dem Ein-

[1]) Diese Berichte 32, 2481 [32, 2770]; 33, 2794.

fluss der Salzsäure unter voraussichtlicher Bildung eines Zwischenproductes (Formel II) in einen um die Elemente der Salzsäure reicheren »basischen« Körper (Formel III) übergeht, der seinerseits wiederum durch Oxydation einen um zwei Wasserstoffatome ärmeren, dem ursprünglichen chlorfreien Condensationsproduct ganz analogen, aber chlorhaltigen Körper (Formel IV, resp. tautomere Formen) liefert.

Dieser basische Körper geht nun, wie in Nachfolgendem gezeigt werden wird, durch Reduction über die Base V in das bekannte *p*-Chlorphenylhydrazin VI über, wodurch sich die vorausgesehene Wanderung des Chloratoms vom Vierring in den Sechsring bestätigt und sich die Stellung desselben in den vorliegenden Verbindungen ergiebt.



p-Chlorphenyl-Methyl-Cyclomethylentriazan-Chlorhydrat,

wird erhalten durch Reduction von Chlorphenyl-Methyloxy-Cyclomethylentriazan [1]) mittels Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Während in wässriger Lösung die Reduction leicht zu weit geht, bleibt sie beim Arbeiten in alkoholischer Lösung an dem gewünschten Punkte stehen, selbst wenn ein Ueberschuss von Zinnchlorür angewandt wird. Im vorliegenden Falle wurden 7.8 g (1 Mol.-Gew.) des salzsauren Salzes der Base in 125 ccm absolutem Alkohol in der Wärme gelöst, auf Zimmertemperatur abgekühlt, mit 7.5 g (1 Mol.-Gew.) in Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 gelöstem Zinnchlorür versetzt, eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, in gekühlte Kalilauge eingetragen.

[1]) Diese Berichte 32, 2487. NB. l. c. Zeile 17 von oben muss es heissen: durch Ausfällen aus der alkoholischen oder wässrigen Lösung mittels Salzsäure etc.

mit Aether extrahirt und in verdünnter Salzsäure aufgenommen. Beim Einengen der salzsauren Lösung schied sich das salzsaure Salz der neuen Base in schönen farblosen Blättchen oder flachen Prismen ab. Dieselben wurden abgepresst, in wenig absolutem Alkohol aufgenommen und, unter Zusatz von etwas Aceton, mit Aether bis zur beginnenden Trübung versetzt. Unter diesen Umständen beginnt nach wenigen Minuten die Ausscheidung schöner Krystallprismen. Dieselben schmolzen gegen 100° in ihrem Krystallalkohol und zeigten nach langsamem, schliesslich bis 103° gesteigertem, Trocknen, den Schmp. 197°.

0.1545 g Sbst.: 25.59 ccm N (16.8° C., 763.5 mm). — 0.1322 g Sbst.: 0.2128 g CO_2, 0.0619 g H_2O. — 0.1610 g Sbst.: 0.2085 g AgCl.

$C_8H_{11}N_3Cl_2$. Ber. C 43.64, H 5.00, N 19.09, Cl 32.27.
Gef. » 43.91, » 5.20, » 19.25, » 32.05.

Die freie Base stellt ein leicht zersetzliches Oel dar. Der Alkoholgehalt des salzsauren Salzes, bestimmt durch den Gewichtsverlust der vacuumtrocknen Substanz bei 103°, entspricht annähernd einem Molekül, es scheint nämlich ein Theil des Krystallalkohols schon im Vacuum abgegeben zu werden.

p-Chlorphenylhydrazin, $\overset{4}{Cl}.C_6H_4.\overset{1}{N}H.NH_2$,

in welches sich die vorstehend erwähnten Körper sämmtlich überführen lassen, wurde zuerst von Eisenhorst[1]) dargestellt und später von Willgerodt[2]), Hewitt[3]) und Bamberger[4]) weiter untersucht.

Im vorliegenden Falle wurde es Zwecks Identificirung in folgender Weise erhalten:

10 g Chlorphenylmethyloxycyclomethylentriazon (Formel III) wurden mit Schwefelammonium übergossen, zunächst durch gelindes Erwärmen zur Lösung gebracht und schliesslich eine Stunde lang gekocht. Das Reactionsproduct wurde mit Aether extrahirt und diesem wiederum die Base mittels Salzsäure entzogen. Durch Abdampfen der salzsauren Lösung erhält man eine undeutlich krystallinische Masse, die in Wasser aufgenommen, mit etwas Blutkohle gekocht und mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure versetzt wurde, wobei sich sofort lange farblose Krystallnadeln abschieden. Dieselben wurden nach der Methode von Willgerodt in wenig heissem Wasser aufgenommen und noch heiss mit Ammoniak versetzt. Beim Erkalten schied sich das *p*-Chlorphenylhydrazin in langen, schwach gelb gefärbten Krystallnadeln vom Schmp. 88° aus.

Während Eisenhorst die Base nur in öligem Zustande erhalten konnte, giebt Willgerodt den Schmelzpunkt derselben zu 83°, Hewitt zu 90° und Bamberger zu 88° an.

[1]) Inaugural-Dissertation Erlangen. [2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 43, 482.
[3]) Journ. of the chem. Soc. 63, 872. [4]) Diese Berichte 30, 218 [1897].

Zur weiteren Identificirung wurde noch das Benzaldehydhydrazon dargestellt. Dasselbe zeigte nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmp. 127° in Uebereinstimmung mit dem Befund von Hewitt.

Da die in den Abhandlungen I und III erhaltenen Resultate zu der Ueberzeugung führten, dass das hypothetische Phenyltriazan, wenigstens in seinen Salzen, sehr wohl beständig sei, lag es nahe zu versuchen, durch Reduction geeigneter nitrosirter Phenylhydrazine zu diesem Körper, resp. zu Derivaten desselben zu gelangen.

Die Reduction des gewöhnlichen Phenylnitrosohydrazins ist vielfach vergeblich versucht worden und ergab auch im vorliegenden Falle lediglich negative Resultate. Man erhält unter Anwendung der verschiedensten Reductionsmittel, falls nicht unter Stickstoffentwickelung vollständiger Zerfall des stickstoffhaltigen Ringes eintritt, Anilin, Phenylhydrazin oder, und dies wurde bisher nicht beobachtet, bei Anwendung von Kaliumsulfit resp. Sulfitlauge, phenylhydrazinsulfonsaures Kali.

Eher zu einem positiven Resultat zu führen, versprach die Reduction gewisser, am Stickstoff der Amidogruppe acylirter Phenylnitrosohydrazine[1]). Haben nun auch diese Versuche das gewünschte Resultat nicht ergeben, so seien doch an dieser Stelle zwei der zu diesem Zweck hergestellten, bisher nicht bekannten Körper: das Benzoylphenylnitrosohydrazin und das phenylnitrosohydrazinsulfonsaure Kalium beschrieben.

Benzoylphenylnitrosohydrazin, $C_6H_5.\overset{NO}{\overset{|}{N}}.NH.CO.C_6H_5$.

5 g Benzoylphenylhydrazin wurden in 100 ccm absolutem Alkohol in der Wärme gelöst und durch hineingeworfene Eisstücke auf 0° abgekühlt, wobei sich ein beträchtlicher Theil der Substanz wieder abschied. Zu dieser alkoholischen Suspension wurden 5.5 g Salzsäure von 33 pCt. und 2.1 g Kaliumnitrit in concentrirter wässriger Lösung hinzugefügt. Es tritt sofort Gelbfärbung, vollständige Lösung und bald darauf Ausscheidung schöner, schwach gelb gefärbter Nädelchen ein. Dieselben wurden abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, in absolutem Alkohol aufgenommen und durch Wasser ausgefällt. Die so gereinigte Substanz zeigte den Schmp. 110°. Mit Phenol und Schwefelsäure giebt sie die Liebermann'sche Reaction: intensive Färbungen, die aber auf Zusatz von Wasser wieder verschwinden. Mit concentrirter Schwefelsäure allein erhält man eine äusserst intensive carmoisinrothe Färbung, die ebenfalls auf Zusatz von Wasser wieder

[1]) In der gleichen Richtung ist mittlerweile das Problem von Wohl, diese Berichte 33, 2759 [1900], aufgenommen worden.

verschwindet. Die Ausbeute entspricht fast genau der theoretisch möglichen. Im Capillarrohr schmilzt die Substanz nach vorhergehender Braunfärbung und Sinterung bei 110°.

Sie hat saure Eigenschaften, löst sich in wässrigem Ammoniak oder Alkalien und ist daraus durch Säuren unverändert fällbar. In geschlossenen Gefässen aufbewahrt, verfällt sie alsbald der Zersetzung, in offnen dagegen hält sie sich dem Anschein nach mehrere Wochen. Die vacuumtrockne Substanz ergab folgende Zahlen:

0.1703 g Sbst.: 25 ccm N (19°, 759 mm). — 0.1692 g Sbst.: 25 ccm N (20.7°, 759 mm). — 0.1921 g Sbst.: 0.4519 g CO_2, 0.0867 g H_2O.

$C_{13}H_{11}N_3O_2$. Ber. C 64.73, H 4.57, N 17.42.
Gef. » 65.01, » 5.01, » 16.99, 17.14.

Wie die Zahlen zeigen, hatte die Substanz, obgleich nur 48 Stunden getrocknet, bereits eine geringe Menge Stickstoff abgegeben.

Phenylnitrosohydrazinsulfonsaures Kalium,

$$C_6H_5.N(NO).NH.SO_3K.$$

10 g phenylhydrazinsulfonsaures Kalium wurden in 500 ccm Wasser gelöst, durch hineingeworfene Eisstücke auf 0° abgekühlt, mit 7 g Salzsäure von 25 pCt. vermischt und sodann mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 4 g Kaliumnitrit versetzt. Die Flüssigkeit trübt sich, in der Regel sofort, und scheidet alsbald eine reichliche Menge schwach gelb gefärbter feiner Nädelchen ab. Dieselben werden abfiltrirt auf dem Saugfilter zunächst mit Wasser und sodann mit absolutem Alkohol ausgewaschen im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und so, da sie sich nicht ohne erhebliche Zersetzung umkrystallisiren lassen, zur Analyse gebracht. Der neue Körper hat saure Eigenschaften, löst sich in verdünnten Alkalien und lässt sich hieraus ebenfalls nur unter erheblicher Zersetzung durch Säuren wieder ausfällen. Die Sulfogruppe ist leicht, schon durch Kochen mit Wasser, abspaltbar. Mit Phenol und Schwefelsäure erwärmt, giebt er eine intensive Blaufärbung, die beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet. Auf dem Platinblech erhitzt, verglimmt er unter Abscheidung schwerverbrennlicher Kohle. Im Capillarrohr verkohlt er gegen 250° ohne zu schmelzen. Die Ausbeute betrug etwa 50 pCt. der theoretisch möglichen.

0.1630 g Sbst.: 23.11 ccm N (17.1°, 761.5 mm). — 0.1823 g Sbst.: 0.1888 g CO_2, 0.0408 g H_2O. — 0.2025 g Sbst.: 0.1815 g $BaSO_4$. — 0.1980 g Sbst.: 0.0670 g K_2SO_4.

$C_6H_6N_3O_4SK$. Ber. C 28.23, H 2.35, N 16.48, S 12.55, K 15.29.
Gef. » 28.25, » 2.49, » 16.59, » 12.32, » 15.17.

Wegen der leichten Abspaltbarkeit der Sulfogruppe schien das Salz besonders gut zur Ueberführung in Phenyltriazan geeignet. Alle

dahingehenden, unter Anwendung der verschiedensten Reductionsmittel und vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen eingeleiteten Versuche führten aber immer zu einer Abspaltung der NO-Gruppe [1]).

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

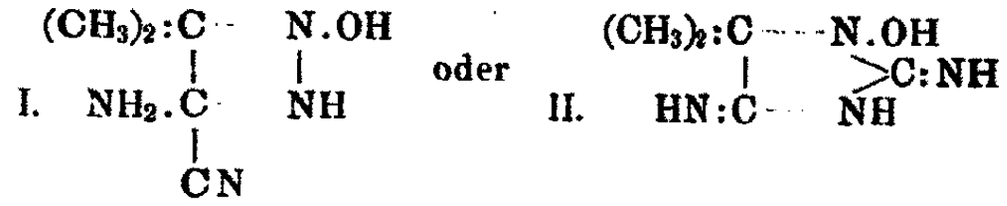
363. O. Piloty und B. Graf Schwerin: Ueber die Existenz von Derivaten des vierwerthigen Stickstoffs.

(II. Mittheilung.)

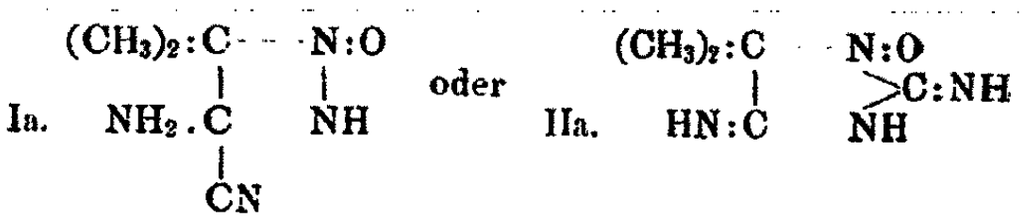
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Juli 1901.)

Wie in der letzten Mittheilung über diesen Gegenstand (diese Berichte 34, 1884) angedeutet wurde, lässt sich die Oxydation der Base $C_5H_{10}N_4O$, für welche wir vorläufig die Formeln



aufgestellt, und welche wir mit dem Namen Porphyrexin belegt haben, noch weiterführen als bis zu der rothen Säure von der empirischen Zusammensetzung $C_5H_9N_4O$. Dieser Substanz, welche wir Porphyrexid nannten, kommt bei Zugrundelegung von Formel I oder II entweder die Formel



zu. In dieser Verbindung haben wir ein vierwerthiges Stickstoffatom angenommen von der Form $=NO$.

Wählt man an Stelle des Ferricyankaliums als Oxydationsmittel gasförmiges Chlor oder unterchlorigsaure Salze, so bilden sowohl das Porphyrexin als auch das Porphyrexid die Ausgangspunkte für Substanzen von ausserordentlich merkwürdigen Eigenschaften.

[1]) Berichtigung. Seite 2489 muss die Formel lauten:

$$C_6H_5.N<\begin{matrix}N:CH.C_6H_5\\NH.C_2H_5\end{matrix}.$$

Lässt man beispielsweise Chlor auf das Porphyrexin einwirken, so kann man je nach der Dauer der Einwirkung zwei verschiedene Substanzen erhalten, von denen die eine ein Chloratom, die andere zwei Chloratome enthält. Die Aufnahme des Chlors erfolgt in beiden Verbindungen unter Substitution von Wasserstoff, und gleichzeitig findet an dem mit Sauerstoff verbundenen Stickstoffatom dieselbe Oxydation statt, wie bei der Einwirkung von Ferricyankalium auf Porphyrexin.

Die Substitution von Wasserstoff durch Chlor in dieser Verbindung liess sich durch die Analyse nicht mit der gewünschten Schärfe nachweisen, sie folgt aber mit Bestimmtheit aus dem Verhalten der Chlorderivate gegen Jodwasserstoff, wie später erörtert werden soll.

Diese beiden Chlorderivate sind ebenso, wie das Porphyrexid selbst, intensiv gefärbte Substanzen und entstehen mit gleicher Leichtigkeit aus dem Porphyrexin, wie aus dem Porphyrexid. Bei der Bildung aus dem letzteren werden von den beiden Chloratomen zwei Wasserstoffatome, bei der Bildung aus ersterem drei Wasserstoffatome eliminirt. Man kann daher annehmen, dass das Porphyrexin durch das Chlor zunächst zu Porphyrexid oxydirt wird und dann in das Molekül des Letzteren ein oder zwei Chloratome eintreten.

Es sind demnach die beiden chlorhaltigen Substanzen $C_5H_8N_4OCl$ und $C_5H_7N_4OCl_2$, deren Bildung und Eigenschaften im Folgenden beschrieben werden sollen, als directe Derivate des Porphyrexids zu betrachten; an dem Molekül dieser Verbindung wird durch die Chlorirung ausser der Wasserstoffsubstitution nichts verändert.

Dasjenige Wasserstoffatom, welches dem Porphyrexid sauren Charakter verleiht, ist bei der Einwirkung des Chlors intact geblieben; denn beide Substanzen sind noch Säuren und bilden mit Basen charakteristische Salze. Dagegen scheint diejenige Gruppe, mittels welcher das Porphyrexid mit Säuren Salze zu bilden im Stande ist, durch die Einwirkung des Chlors ihren basischen Charakter ganz oder theilweise einzubüssen; denn mit Säuren vermag das Monochlorderivat, wie es scheint, nur noch sehr labile, das Dichlorderivat gar keine Verbindungen mehr einzugehen.

Das Monochlor- und Dichlor-Porphyrexid sind ebenso wie die Säure selbst starke Oxydationsmittel. Die beiden Verbindungen verlieren ihr Chlor ziemlich leicht; besonders das Dichlorderivat verwandelt sich schnell, beispielsweise beim Erwärmen in Lösungsmitteln oder beim Liegen an feuchter Luft, in das Monochlorderivat.

Um so erstaunlicher ist es, dass die Verbindungen selbst mit starken Basen, wie mit Natronhydrat oder Ammoniak, ja selbst mit Silbernitrat unter Bildung der betreffenden Salze reagiren, ohne dass Chlor, beispielsweise unter Bildung von Chlornatrium oder Chlorsilber, aus dem Molekül austritt.

Das Verhalten des Chlors in diesen beiden Porphyrexiden erinnert auf das lebhafteste an die Widerstandsfähigkeit der Halogene in halogenisirten Imiden, beispielsweise an das Verhalten des Succinimidchlorids.

Es ist demnach wahrscheinlich, dass die beiden Chloratome den Wasserstoff zweier Imidgruppen substituirt haben. Jedoch wir möchten auf diesen Punkt hier nicht näher eingehen, weil derselbe zu denjenigen Constitutionsbetrachtungen gehört, welche aus denselben Gründen, die wir in der vorigen Mittheilung andeuteten, noch nicht reif zur Discussion sind.

Die Metallsalze der beiden Chlorporphyrexide sind theilweise ziemlich beständig, alle ausgezeichnet durch unvergleichlich schöne Farbentöne. Während die Salzlösungen der Monochlorverbindungen die Farbe des concentrirten Kirschsaftes haben, sind diejenigen des Dichlorderivates tief blauviolett gefärbt. Unter den Salzen des Letzteren möchten wir das Ammoniumsalz hervorheben, das durch seine relative Schwerlöslichkeit, durch das eigenthümliche Farbenspiel seiner Krystalle und durch die prächtige Farbe seiner Lösungen ausgezeichnet ist.

Monochlorporphyrexid, $C_5H_8N_4OCl$.

Diese Substanz entsteht durch gemässigte Chlorirung sowohl des Porphyrexins $C_5H_{10}N_4O$ als auch des Porphyrexids $C_5H_9N_4O$, wenn man in die Lösung resp. Suspension dieser beiden Verbindungen unter lebhaftem Schütteln Chlor einleitet; in ersterem Falle ist jedoch das Auftreten eines weissen Nebenproductes vom Schmp. ca. 156° kaum zu vermeiden, in beiden Fällen der Endpunkt der Reaction schwer zu erkennen. Schiesst man mit der Einwirkung des Chlors über das Ziel hinaus, so giebt dies zur Entstehung des Eingangs erwähnten Dichlorderivates Veranlassung. Ein Gemenge beider Substanzen ist aber bei weitem zersetzlicher als jede der beiden reinen Verbindungen. Es sind deshalb beide Darstellungsmethoden zur Gewinnung des Monochlorderivats ungeeignet.

Zur Darstellung desselben verfährt man am besten folgendermaassen:

In die Suspension von 2 g Porphyrexid wird bei 0° unter beständigem Schütteln eine concentrirte, klare Chlorkalklösung eingetragen, wobei die rothe Säure sich vollkommen löst und die Lösung eine tief kirschrothe Farbe annimmt. Beim Eintragen der letzten Portionen Chlorkalklösung nimmt die Flüssigkeit eine tief violette Farbe an, die aber beim Schütteln wieder in kirschroth zurückschlägt; sobald die Flüssigkeit, auch nach längerem Schütteln, einen Stich ins Violette beibehält, wird der Zusatz von Chlorkalk unterbrochen. Nach der Filtration wird das Filtrat mit verdünnter Essigsäure schwach sauer

gemacht, wobei die Farbe der Lösung in ein tiefes Rothbraun umschlägt. Es beginnt allmähliche Krystallisation des Monochlorderivates, welche erst nach einigen Stunden beendigt ist. Die auf Thon getrocknete, schwarz violette Krystallmasse wird rasch aus Methylalkohol oder Chloroform umkrystallisirt.

Die Substanz ist von grosser Beständigkeit, hält sich monatelang unverändert und schmilzt bei ca. 152° unter lebhafter Zersetzung.

0.1622 g Sbst.: 0.2028 g CO_2, 0.0740 g H_2O. — 0.1750 g Sbst.: 51 ccm N (17°, 715 mm). — 0.1630 g Sbst.: 0.1311 g AgCl.

$C_5H_3ON_4Cl$. Ber. C 34.18, H 4.56, N 31.91, Cl 20.22.
Gef. » 34.10, » 5.06, » 31.79, » 19.89.

Eine Molekulargewichtsbestimmung der Substanz in Eisessig ergab den Werth 170, statt der auf die Formel $C_5H_3N_4ClO$ berechneten Molekulargrösse 175.5.

Die Substanz ist sehr schwer löslich in Wasser und zersetzt sich beim längeren Kochen in demselben, indem die kirschrothe Farbe der Lösung einer grünlich blauen Platz macht. Sie ist schwer löslich in Aether und Tetrachlorkohlenstoff, etwas leichter in Chloroform, aus welchem sie umkrystallisirt werden kann; erheblich leichter löslich ist sie in Aethyl- und Methyl-Alkohol, auch in diesen Lösungsmitteln findet beim längeren Kochen allmählich Zersetzung der Substanz statt.

Aus Methylalkohol krystallisirt die Substanz, ebenso wie aus Wasser, in rhombischen Täfelchen, welche im durchfallenden Lichte eine weinrothe Farbe besitzen, im auffallenden Lichte einen grüngoldenen, metallisch glänzenden Schimmer zeigen.

In Natronlauge löst sich die Substanz mit tief kirschrother Farbe, desgleichen in Ammoniak, jedoch muss von letzterem Agens ein grosser Ueberschuss angewendet werden, um die ganze Substanz in Lösung zu bringen.

Durch dieses Verhalten gegen Basen charakterisirt sich das Monochlorporphyrexid als ausgesprochene Säure. Der neben der sauren Natur sich documentirende basische Charakter des Porphyrexids selbst, der in der Bildung eines charakteristischen salpetersauren Salzes zum Ausdruck kam, ist durch den Eintritt des einen Chloratoms zwar nicht völlig ausgelöscht, aber doch sehr abgeschwächt worden.

Uebergiesst man das Monochlorporphyrexid mit ganz wenig concentrirter Salpetersäure, so verwandelt sich die schwarzviolette Substanz in eine ockergelb gefärbte blättrig krystallinische Masse, welche wahrscheinlich das salpetersaure Salz des Monochlorporphyrexids darstellt; dasselbe ist aber sehr unbeständig und wird, an der Luft

liegend, schon nach kurzer Zeit, mit Wasser sofort, unter Regenerirung des Monochlorporphyrexids zersetzt.

Aus der ammoniakalischen Lösung wird durch Silbernitrat ein charakteristisches Silbersalz gefällt, während wir ein Ammoniumsalz bisher nicht isoliren konnten.

Silbersalz des Monochlorporphyrexids. Zur Darstellung desselben wurde das eben beschriebene Monochlorderivat mit viel 10-procentigem wässrigem Ammoniak unter kräftigem Schütteln in Lösung gebracht und die kirschrothe Flüssigkeit mit Silbernitrat versetzt, wobei ein Silbersalz von carmoisinrother Farbe als voluminöser, amorpher Niederschlag ausfiel, der sich indessen bald als krystallinisches, feines Pulver zusammensetzte; dasselbe wurde auf der Nutsche filtrirt, das ablaufende Filtrat war violet gefärbt. Das Salz wurde mit Wasser solange ausgewaschen, bis das Filtrat keine Silberreaction mehr zeigte.

Zuerst auf Thon, dann im Vacuumexsiccator getrocknet, stellt das Silbersalz ein prächtig carmoisinroth gefärbtes Pulver dar, das sich bei ca. 170° unter schwacher Verpuffung ohne zu schmelzen zersetzte.

0.1802 g Sbst.: 0.1432 g CO_2, 0.0581 g H_2O. — 0.1473 g Sbst.: 28 ccm N (23°, 713.5 mm). — 0.2161 g Sbst.: 0.1075 g AgCl.

$C_5H_7ON_4ClAg$. Ber. C 21.24, H 2.47, N 19.82, Cl 12.67, Ag 38.23.
Gef. » 21.67, » 3.58, » 20.06, » 12.32, » 37.47.

Das Salz ist in Wasser unlöslich, in Ammoniak ausserordentlich schwer löslich, löst sich dagegen in Salpetersäure unter allmäblicher Entfärbung; es kann daher nicht weiter gereinigt werden, und aus diesem Umstande erklären sich die kleinen Differenzen zwischen Analysenbefund und Theorie.

Die Analyse zeigt aber mit aller Deutlichkeit, dass nur ein Silberatom in das Molekül aufgenommen wurde, und dass kein Chlor aus dem Molekül verschwunden ist. Das Salz ist lichtempfindlich.

Dichlorporphyrexid, $C_5H_7ON_4Cl_2$.

Sowohl das Porphyrexin als das Porphyrexid liefern bei der erschöpfenden Chlorirung mit gasförmigem Chlor schliesslich eine Substanz von der Zusammensetzung $C_5H_7ON_4Cl_2$.

Indessen stellen sich ähnliche Uebelstände, wie bei der Gewinnung des Monochlorkörpers heraus, wenn man als Ausgangspunkt das Porphyrexin wählt. Quantitativ und ohne lästige Begleiterscheinungen gestaltet sich die Darstellung des Dichlorderivates, wenn man vom Porphyrexid ausgeht.

In eine Suspension desselben in Wasser wird ein rascher Strom von gasförmigem Chlor in der Eiskälte eingeleitet. Lösung und Ungelöstes färben sich zunächst braunroth. Das Einleiten von gasförmigem

Chlor wird solange fortgesetzt, bis das Reactionsgemisch eine hochrothe Farbe angenommen hat, und dasselbe auch nach längerem Durchschütteln noch deutlich nach Chlor riecht. Da sich die gebildete Substanz im feuchten Zustand sehr leicht, unter Chlorabgabe, in das Monochlorderivat verwandelt, so muss man das Product in einer Chloratmosphäre rasch filtriren, mit eiskaltem Chlorwasser waschen, den Filterrückstand auf Thon möglichst von Feuchtigkeit befreien und dann im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure völlig trocknen.

Aus dem ziegelroth gefärbten Filtrat lässt sich durch Aether noch eine kleine Quantität desselben Productes extrahiren. Die Ausbeute an Dichlorderivat ist nahezu quantitativ.

Ein Nebenproduct konnte unter diesen Umständen auch nicht in kleinen Quantitäten gefunden werden. Selbst im getrockneten Zustande giebt die Substanz leicht etwas Chlor ab, unter theilweiser Bildung von Monochlorderivat; selbst ein kleiner Gehalt an letzterer Verbindung erniedrigt den Schmelzpunkt der Substanz ziemlich stark [1]). Eine möglichst reine Probe desselben zeigte den Schmp. ca. 117—118° unter lebhafter Zersetzung.

0.1631 g Sbst.: 0.1709 g CO_2, 0.0604 g H_2O. — 0.1208 g Sbst.: 30.4 ccm N (20°, 722 mm). — 0.1893 g Sbst.: 0.2501 g AgCl.

$C_5H_7ON_4Cl_3$. Ber. C 28.57, H 3.33, N 26.66 Cl 33.81.
Gef. » 28.50, » 4.11, » 26.70, » 32.60.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab das Molekulargewicht 214 anstatt des für $C_5H_7N_4OCl_3$ berechneten 210.

Der Körper ist ziemlich schwer löslich in Wasser, wenn auch bei weitem leichter, als das Monochlorderivat; beim Stehenlassen oder Erwärmen seiner wässrigen Lösung tritt allmähliche Verwandlung in den Letzteren ein, und schliesslich findet gänzliche Zersetzung unter fast völliger Entfärbung statt. Es fallen dann aus der schwach blau gefärbten Lösung Krystalle vom Schmp. ca. 156° aus, welche in Wasser sehr schwer löslich sind und noch nicht weiter untersucht wurden. Sehr leicht löst sich die Substanz in Aether und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff; beim Kochen in letzterem Lösungsmittel verwandelt es sich ebenfalls zum allergrössten Theil unter Chlorabgabe in das Monochlorderivat.

Auch dieses mit 2 Chloratomen behaftete Product ist eine ausgesprochene Säure, welche mit Basen charakteristische Salze bildet.

[1]) Anmerkung: Zu den Analysen des Dichlorporphyrexids und seiner Derivate muss allgemein bemerkt werden, dass die auftretenden Differenzen beim Chlor und beim Wasserstoff theilweise darauf zurückzuführen sind, dass eine Zersetzung zu Monochlorporphyrexid unter Chlorverlust und Wasserstoffaufnahme selbst beim schnellen Arbeiten niemals ganz zu vermeiden war.

In Natronlauge löst es sich unter Bildung eines Natriumsalzes mit tief blauvioletter Farbe; unter Eintritt der gleichen Farbenerscheinung wirkt verdünntes Ammoniak auf die Verbindung ein, doch scheint neben der Ammoniumsalzbildung noch eine andere Reaction des Dichlorderivates mit Ammoniak einzutreten, wenn man dasselbe in concentrirtem Zustande zur Verwendung bringt.

Mit concentrirtem Ammoniak übergossen verpufft die Substanz wie Schiesspulver, aber ohne Feuererscheinung. Die verdünnte Lösung des Dichlorkörpers oder besser diejenige des Ammoniumsalzes scheidet auf Zusatz von Silbernitrat ein ausserordentlich voluminöses amorphes Silbersalz von violetter Farbe aus.

Da die Substanz, wie bei der Beschreibung ihrer Darstellung und ihres Verhaltens gegen Lösungsmittel erwähnt würde, einen Theil des Chlors so leicht abgiebt, wie wenn dasselbe additionell gebunden wäre, so ist es um so erstaunlicher, dass dieselbe selbst beim Erwärmen mit Silberoxyd kein Chlor in Form von Chlorsilber abgiebt, sondern lediglich das violette Silbersalz bildet.

Während das Monochlorporphyrexid noch andeutungsweise basische Eigenschaften zeigt, sind dieselben durch Eintritt des zweiten Chloratoms beim Dichlorporphyrexid, wie es scheint, völlig verschwunden. Uebergiesst man das Letztere mit wenig concentrirter Salpetersäure, so schlägt die carminrothe Farbe des Gemisches alsbald unter lebhafter Chlorentwicklung in ein dunkles Braun um, und es scheiden sich dabei, beim vorsichtigen Arbeiten, dieselben blättrigen Krystalle von ockergelber Farbe aus, wie beim Monochlorporphyrexid. Dieselben unterliegen jedoch alsbald der weiteren Zersetzung.

Dichlorporphyrexidnatrium. Die Lösung von 5 g Dichlorporphyrexid in einer Lösung von 2 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser wurde im Vacuumexsiccator über Phosphorpentoxyd auf ca. $^1/_4$ seines Volumens eingedampft, es krystallisirt dann ein grosser Theil des Natriumsalzes aus der prachtvoll blauviolet gefärbten Lösung in dicken Krusten, welche nach der Filtration auf Thon gestrichen und an der Luft getrocknet wurden. Die Mutterlauge konnte nicht zur Trockne gebracht werden, ohne dass partielle Zersetzung eintrat.

Das Salz krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung in tief veilchenblauen, auch mit blossem Auge erkennbaren rhombischen Tafeln; es ist in Wasser, Alkohol und auch in Essigäther spielend leicht löslich. Selbst in viel siedendem Aethyläther löst sich das Salz vollständig auf. Beim partiellen Verdunsten der letzteren Lösung fällt das Salz in syrupösem Zustande wieder aus. Versuche, dasselbe umzukrystallisiren, scheiterten an seiner Zersetzlichkeit besonders im gelösten Zustande.

Gegen Kohlensäure ist das Salz unempfindlich, im Gegensatz zu Porphyrexidnatrium. Es schmilzt bei 145° unter lebhafter Verpuffung.

0.1700 g lufttrockener Sbst.: 0.1488 g CO_2, 0.0646 g H_2O. — 0.1893 g Sbst.: 0.2501 g AgCl. — 0.1167 g lfttr. Sbst.: 24.4 ccm N (26°, 722 mm). — 0.2136 g lfttr. Sbst.: 0.0607 g Na_2SO_4.

$C_5H_6ON_4Cl_2Na.H_2O$. Ber. C 24.00, H 3.20, N 22.40, Cl 28.40, Na 9.20.
Gef. » 23.80, » 4.22, » 22.00, » 27.20, » 9.20.

Die wässrige Lösung des Salzes scheidet auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein hell carminrothes Krystallpulver aus, welches nach Schmelzpunkt und Chlorbestimmung Dichlorporphyrexid ist.

Dichlorporphyrexidammonium. Das Salz wird dargestellt durch Eintragen von soviel verdünntem Ammoniak in die gut durchgeschüttelte Suspension des Dichlorporphyrexids in Wasser unter Kühlung, bis das Gemenge stark nach Ammoniak riecht. Wie schon erwähnt, wirkt concentrirtes Ammoniak unter lebhafter Verpuffung und Zersetzung eines Theiles der Substanz ein.

Man erhält so das Ammoniumsalz als in Wasser und verdünntem Ammoniak ziemlich schwer lösliche, wohl ausgebildete Nädelchen. Dieselben besitzen im durchfallenden Lichte tief violette Farbe, im auffallenden Licht zeigt die compacte Krystallmasse eine dunkelbraun violette Färbung und die einzelnen Kryställchen einen grünlich schillernden Metallglanz. Sie ähneln nach dem äusseren Ansehen den Murexidkrystallen in so hohem Grade, dass es schwer fällt, die beiden Substanzen von einander zu unterscheiden.

0.1692 g lufttrockene Sbst.: 0.1537 g CO_2, 0.0807 g H_2O. — 0.1404 g lufttrockene Sbst.: 37.9 ccm N (25°, 720 mm). — 0.2342 g lufttrockene Sbst.: 0.2634 g AgCl.

$C_5H_7ON_4Cl_2.NH_3.H_2O$. Ber. C 24.48, H 4.90, N 28.57, Cl 28.98.
Gef. » 24.70, » 5.29, » 28.48, » 27.80.

Das Salz zersetzt sich bei ca. 96° heftig.

Es zersetzt sich im verschlossenen Gefäss nach einiger Zeit unter ziemlich lebhafter Verpuffung, indem es sich in einen gelben zähen Syrup verwandelt.

Seine auffallendsten Eigenschaften sind die intensive Färbekraft — schon ziemlich verdünnte Lösungen sind undurchsichtig und besitzen eine tief blauviolette Farbe — und seine relative Schwerlöslichkeit in Wasser, welche die Aehnlichkeit mit dem Ammoniumsalz der Purpursäure, dem Murexid, vervollständigt.

Aus Wasser kann das Salz indessen nicht umkrystallisirt werden, da es sich beim Erwärmen mit diesem Lösungsmittel unter Entwickelung reichlicher Mengen chlorhaltiger Gase zersetzt.

Dichlorporphyrexidsilber. Aus der kalt gesättigten Lösung des Ammoniumsalzes wird die Verbindung durch Silbernitrat quantitativ und in völlig reinem Zustande gefällt als ausserordentlich voluminöser, amorpher, dunkel rothviolet gefärbter Niederschlag. Nach der Filtration und dem gründlichen Auswaschen mit Wasser

wurde das Salz über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator getrocknet; es ist dann völlig wasserfrei und stellt ein ausserordentlich dunkles, beinahe schwarz gefärbtes Pulver dar, welches sich bei 150° unter heftiger Verpuffung zersetzt.

0.1338 g Sbst.: 0.0918 g CO_2, 0.0338 g H_2O. — 0.1229 g Sbst.: 20.4 ccm N (23°, 714 mm). — 0.1487 g Sbst.: 0.0675 g AgCl. — 0.1160 g Sbst.: 0.1011 g AgCl.

$C_5H_6N_4OCl_2Ag$. Ber. C 18.93, H 1.89, N 17.67, Cl 22.40, Ag 34.07.
Gef. » 18.71, » 2.80, » 17.55, » 21.55, » 34.17.

Das Salz ist so gut wie unlöslich in Wasser, löst sich dagegen leicht in Ammoniak mit tief violetter Farbe und in Salpetersäure; beim Erwärmen mit letzterem Reagens tritt unter völliger Entfärbung Zersetzung ein, indem sich sämmtliches Silber als Chlorsilber abscheidet.

Das Salz ist, wie es scheint, weder lichtempfindlich, noch zersetzt es sich von selbst, was um so merkwürdiger ist, als sich locker gebundenes Chlor und Silber in dem Molekül in unmittelbarer Nachbarschaft befinden.

Wie schon Eingangs erwähnt, sind die beiden Chlorderivate des Porphyrexids, ebenso wie dieses selbst, stark oxydirende Substanzen. Alle drei Substanzen entwickeln mit Salzsäure Chlor, setzen aus Jodwasserstoffsäure Jod, aus Schwefelwasserstoff Schwefel in Freiheit, und ihre Lösungen werden von schwefliger Säure momentan entfärbt.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd; sowohl die Chlorporphyrexide als das Porphyrexid selbst entwickeln in saurer Lösung mit diesem Reagens in gelinder Wärme Sauerstoff, in alkalischer Lösung wird das Superoxyd schon in der Kälte unter Sauerstoffentwickelung zersetzt, in beiden Fällen unter gänzlicher Entfärbung der Flüssigkeit. Gegenüber dem Wasserstoffsuperoxyd verhalten sich die Porphyrexide ähnlich wie Kaliumpermanganat oxydirend.

Es hat uns speciell interessirt, die Reaction zwischen dem Porphyrexid und seinen beiden Chlorderivaten einerseits und Jodwasserstoff anderseits quantitativ zu verfolgen.

Wir haben zu diesem Zweck die 3 Substanzen mit Jodkaliumlösung übergossen, unter Zusatz von Salzsäure, und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titrirt.

1. Porphyrexid: 0.1006 g Sbst. setzte aus angesäuerter Jodkaliumlösung 0.0939 g Jod in Freiheit. Theorie für 1 Atom Jod pro Molekül 0.0906 g.

2. Monochlorporphyrexidsilber: 0.1054 g dieses Salzes setzte 0.1429 g Jod in Freiheit. Theorie für 3 Atome Jod pro Molekül dieses Salzes 0.1457 g Jod.

3. Dichlorporphyrexid: a) 0.1073 g Dichlorporphyrexid machten 0.3207 g Jod frei. Theorie für 5 Atome Jod pro Molekül 0.3207 g. b) 0.1088 g Dichlorporphyrexid gaben 0.3271 g Jod. Theorie für 5 Atome Jod 0.3273 g Jod.

Für den Nachweis eines vierwerthigen Stickstoffatoms im Porphyrexid ist es von Wichtigkeit zu erfahren, zu welchem Product dasselbe von verdünnter Jodwasserstoff reducirt wird. Es hat sich herausgestellt, dass diese Substanz mit Jodwasserstoff genau so reagirt, wie das oxysulfazotinsaure Kalium nach den Untersuchungen von Hantzsch und Semple[1]); dass nämlich der Sauerstoff in ein Hydroxyl verwandelt wird, ein Hydroxylaminderivat resultirt und das Product der Reaction Porphyrexin ist.

Der Versuch wurde folgendermaassen ausgeführt:

In 15 ccm einer ungefähr 7-procentigen Jodwasserstoffsäure wurden 2 g Porphyrexid eingetragen, wobei sich reichliche Mengen von Jod abschieden. Das Reactionsgemisch wurde mit wässriger schwefliger Säure gerade entfärbt und mit Bleicarbonat neutralisirt. Nach der Filtration vom ausgefallenen Bleijodid und Bleisulfat wurde die Lösung genau mit Natriumcarbonat neutralisirt und in einer Platinschale auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Abkühlen erstarrte die Lösung in den charakteristischen Krystallen des Porphyrexins, welche nach dem Filtriren und Trocknen den Schmp. 248—250° zeigten[2]).

Die oben angeführten Titrationen ergeben, dass das Porphyrexid pro Molekül aus Jodwasserstoff ein Atom Jod frei macht, und ferner, dass pro Atom Chlor, das in das Porphyrexid eintritt, die entstandene Verbindung die Fähigkeit erhält, aus Jodwasserstoff je zwei Atome Jod mehr in Freiheit zu setzen, als das Porphyrexid selbst. Dieses Verhalten ist vermuthlich für die Frage nach der Constitution des Porphyrexins von grosser Bedeutung und soll in dieser Hinsicht später besprochen werden.

Man muss sich den Vorgang nach dem analytischen Befund so vorstellen, dass die beiden Chloratome Wasserstoff substituirt haben, und dass sie bei der Reduction durch Jodwasserstoff wieder durch Wasserstoff ersetzt werden.

Wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, weist auch das Verhalten der beiden Chlorporphyrexide gegenüber dem Jodwasserstoff darauf hin, dass dieselben gechlorte Imide sind.

---

[1]) Diese Berichte 28, 2744 [1895].

[2]) Anmerkung: Das Dichlorporphyrexid wurde genau in derselben Weise mit verdünnter Jodwasserstoffsäure behandelt und zur Isolirung des Reductionsproductes wurde genau ebenso verfahren, wie oben beschrieben. Das aus Wasser umkrystallisirte Product war ebenfalls Porphyrexin vom Schmp. 248—250°.

Ueber das vierwerthige Stickstoffatom in den Porphyrexiden.

I. Der Verlauf der Einwirkung von einem Molekül Ferricyankalium auf ein Molekül Porphyrexin, welche quantitativ zum Porphyrexid führte, liess mit Schärfe erkennen, dass bei dieser Reaction aus dem Porphyrexin ein Wasserstoffatom eliminirt wird, ohne dass Sauerstoff vom Molekül aufgenommen wird.

Als Resultat des umgekehrten Vorganges, nämlich der Einwirkung von verdünntem Jodwasserstoff auf das Porphyrexid, konnte nach den oben mitgetheilten Versuchen mit Bestimmtheit ermittelt werden, dass ein Molekül Porphyrexid aus Jodwasserstoff ein Atom Jod freimacht und ferner, dass die beiden Chlorderivate des Porphyrexids dieselbe Atomgruppe enthalten, welche diese Einwirkung auf Jodwasserstoff ausübt. Die letztere Thatsache folgt daraus, dass das Monochlorporphyrexid nicht zwei sondern drei Atome Jod und dass das Dichlorporphyrexid nicht vier sondern fünf Atome Jod in Freiheit setzt.

Das dritte Jodatom im einen und das fünfte Jodatom im andern Falle sind auf Rechnung der Stickstoffsauerstoffgruppe zu setzen, welche auch im Porphyrexid selbst wirksam ist.

II. Das Porphyrexid besitzt das der Formel $C_5H_9ON_4$ entsprechende einfache Molekulargewicht, d. h. im Molekül Porphyrexid findet sich nur ein einziges Sauerstoffatom.

Diese Behauptung konnte nicht direct, wohl aber auf indirecte, wie uns scheint ziemlich einwandfreie Weise, experimentell bewiesen werden.

Die einfache Molekulargrösse des Porphyrexids wurde zunächst geschlossen daraus, dass das salpetersaure Salz desselben die einfache Molekulargrösse zeigte, und zwar in Phenol. Da man aber gegen diese Molekulargewichtsbestimmung einwenden kann, dass die Gefrierpunktserniedrigung dadurch den gefundenen Werth erlangt hat, dass das Nitrat einer bimolekularen Verbindung theilweise in seine Componenten dissociirt ist, so ist diese Molekulargewichtsbestimmung allein nicht beweisend.

Das Monochlor- und Dichlor-Porphyrexid sind keine Salze, da sie mit Silbernitrat Silbersalze bilden, ohne Chlorsilber zur Abscheidung zu bringen, und auch gegen Alkalilaugen von besonderer Widerstandsfähigkeit sind. Bei den Molekulargewichtsbestimmungen der Chlorporphyrexide fällt also der Einwand der Dissociation völlig fort, zumal diejenige des Dichlorporphyrexids in Benzol ausgeführt werden konnte. Diese Molekulargewichtsbestimmungen ergaben ebenfalls die einfachen Molekulargrössen. Ein Rückschluss von diesen auf das Molekulargewicht des Porphyrexids selbst ist wohl einwandfrei.

Es ist demnach das Porphyrexid ebenfalls monomolekular. Wollte man daran immer noch zweifeln, so gilt jedenfalls die im Folgenden versuchte Beweisführung für das Vorhandensein eines vierwerthigen Stickstoffatoms in den Porphyrexiden für das Monochlor- und Dichlor-Porphyrexid, deren einfache Molekulargrösse feststeht.

Würde man für das Porphyrexid die doppelte Molekulargrösse annehmen, so würde sich das Porphyrexid zu den Chlorporphyrexiden so verhalten, wie das Stickstofftetroxyd zum Stickstoffdioxyd. Es ist dies aber auch schon aus dem Grunde nicht glaublich, weil dann das Porphyrexid höchst wahrscheinlich farblos sein müsste.

III. Endlich die dritte These, auf welcher unsere Beweisführung fusst, ist die, dass der Sauerstoff im Porphyrexid am Stickstoff befestigt ist.

Es kann dies keinem Zweifel unterliegen; denn erstens entsteht das Porphyrexid indirect aus einer Nitrosoverbindung, in welcher also schon der Sauerstoff am Stickstoff angekuppelt ist, und das Zwischenproduct bei dieser Bildung — das Porphyrexin — enthält ebenfalls Sauerstoff; zweitens können die oxydirenden Eigenschaften des Porphyrexids überhaupt nur eine Erklärung finden durch die Annahme, dass ein Stickstoffatom mit Sauerstoff behaftet ist, wenn man beispielsweise nur die eine Thatsache ins Auge fasst, dass Porphyrexid aus Salzsäure Chlor entwickelt. Dies kann kein einzelnes am Kohlenstoff gebundenes, sondern nur ein am Stickstoffstoff gebundenes Sauerstoffatom bewirken.

Nimmt man die unter I bis III aufgeführten Thatsachen als richtig an, so sind die Elemente für die Beweisführung, dass im Porphyrexid ein vierwerthiges Stickstoffatom vorhanden ist, gegeben, und zwar für eine Beweisführung, welche unabhängig ist von denjenigen Constitutionsbetrachtungen, welche die anderen Atomgruppirungen im Molekül betreffen.

Das Gesetz von den paaren Atomzahlen sagt aus, dass die Summe derjenigen Punkte, von welchen die einzelnen Valenzkräfte der eine Verbindung bildenden Atome ausgehen, eine durch zwei theilbare Zahl sein muss.

Wenn man aus einer Verbindung $C_5H_{10}N_4O$ durch Oxydation ein Wasserstoffatom wegnimmt, so muss, wenn man wiederum eine monomolekulare Verbindung erhält, nach diesem Gesetz ein Valenzwechsel eines der die Verbindung bildenden Elemente stattfinden.

Ebenso muss in einer Verbindung $C_5H_9N_4O$, wenn sie durch Jodwasserstoff reducirt wird und sie dabei ein Atom Jod in Freiheit setzt, unter Aufnahme von einem Wasserstoffatom nach dem oben citirten Gesetz bei diesem Vorgang der Valenzwechsel eines der Elemente stattfinden.

Da bei der Oxydation des Porphyrexins pro Molekül ein Wasserstoffatom ausgeschieden wird, das Porphyrexid aus Jodwasserstoff ein Atom Jod in Freiheit setzt und ein Wasserstoffatom aufnimmt, und da ferner die Reactionen nicht unter Verkuppelung zweier Moleküle stattfinden, so muss bei der Oxydation des Porphyrexins zu Porphyrexid und beim umgekehrten Vorgang ein Wechsel der Valenz eines der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff stattfinden. Und zwar muss dieser Wechsel der Valenz um eine Einheit erfolgen, da nur ein Wasserstoffatom resp. ein Jodatom ausgeschieden wird.

Wollte man annehmen, dass dieser Wechsel der Valenz am Kohlenstoff oder am Sauerstoff oder Wasserstoff stattfände, so müsste man zu so unwahrscheinlichen und experimentell uncontrollirbaren Hypothesen greifen, dass man wohl nicht daran zweifeln kann, dass es der Stickstoff ist, der bei den genannten Vorgängen seine Valenz um eine Einheit ändert, zumal der Stickstoff zu solchen Valenzwechseln ausserordentlich befähigt ist.

Man könnte demnach die Reaction zwischen Porphyrexid und Jodwasserstoff zu erklären versuchen durch einen Uebergang von fünf- zu vierwerthigem, von vier- zu dreiwerthigem oder endlich von drei- zu zweiwerthigem Stickstoff.

Die Erklärung muss in allen drei Fällen der Bedingung genügen, dass sie zum Porphyrexin führt.

Bei der Annahme, dass der Valenzwechsel vom drei- zum zweiwerthigen Stickstoff führt, müsste das Porphyrexin die Gruppe —N—OH enthalten. Abgesehen davon, dass die Eigenschaften des Porphyrexins nicht im mindesten auf das Vorhandensein einer so eigenthümlichen Gruppe schliessen lassen, müsste dieselbe ihre Bildung einer Reduction der Nitrosogruppe im Nitrosoisobutyramidin durch Cyankalium verdanken, und es müssten Oxydationsproducte des Cyankaliums nachgewiesen werden können, was nicht der Fall ist. Eine solche Reduction würde auch zweifellos zur Gruppe .NH.OH führen. Ausserdem aber müsste das Oxydationsproduct des Porphyrexins, das Porphyrexid, eine Nitrosoverbindung sein. Die Eigenschaften der Nitrosoverbindungen sind aber so markant und so ausserordentlich verschieden von denen der Porphyrexide, dass man mit Sicherheit sagen kann: die Porphyrexide sind keine Nitrosoverbindungen.

Sollte die Reduction des Porphyrexids mit dem Uebergang vom fünf- zum vierwerthigen Stickstoff verbunden sein, so müsste das Porphyrexid entweder ein Ammoniumhydroxyd mit der Gruppe $\vdots N<^{H}_{OH}$ oder ein Aminoxyd mit der Gruppe $\vdots NO$ sein. Die bekannten Vertreter dieser beiden Arten von Verbindungen des fünfwerthigen Stick-

stoffe sind farblos. Ferner müsste einerseits das Porphyrexid als Ammoniumhydroxyd zwei Wasserstoffatome mehr besitzen als es thatsächlich besitzt und eine starke Base sein, welche bei der Salzbildung mit Säuren ihren Hydroxylsauerstoff verliert, was beides nicht der Fall ist; andererseits werden Aminoxyde von Reductionsmitteln zu substituirten Aminbasen reducirt. Endlich müsste nach einer solchen Annahme das Reductionsproduct, das Porphyrexin, ein vierwerthiges Stickstoffatom von der Form :N—OH besitzen. Für eine solche Annahme liegt wiederum nicht der mindeste Grund vor.

Es bleibt nach all' dem nur eine Möglichkeit, dass nämlich der Valenzwechsel vom vier- zum dreiwerthigen Stickstoff stattfindet, dass mithin das Porphyrexid ein vierwerthiges Stickstoffatom von der Form :NO enthält.

Diese Annahme, welche das Porphyrexid als Derivat des Stickstoffdioxyds kennzeichnet, befindet sich auch thatsächlich in guter Uebereinstimmung mit allen Thatsachen und namentlich mit den Eigenschaften des Porphyrexids und seiner Derivate.

Es sei uns gestattet die wesentlichsten Eigenschaften des Stickstoffdioxydes und der Porphyrexide hier noch einmal vergleichend zusammenzustellen.

Die Dämpfe und Lösungen des Stickstoffdioxydes sind intensiv gefärbt und zwar mit braunrother bis schwarzbrauner Farbe; die Porphyrexide selbst und ihre Lösungen sind ebenfalls gelbroth bis braunschwarz gefärbt.

Das Stickstoffdioxyd ist eine stark oxydirende Verbindung, welche z. B. mit wässriger Salzsäure Stickoxyd und Königswasser bildet, die aus Schwefelwasserstoff Schwefel ausscheidet etc.; die Porphyrexide entwickeln aus Salzsäure Chlor, scheiden aus Schwefelwasserstoff Schwefel ab und werden durch nascirenden Wasserstoff leicht angegriffen.

Das einzige bekannte Derivat des Stickstoffdioxyds, welches Salze zu bilden im Stande ist, die Oxysulfazotinsäure, giebt mit Alkalien Salze, die sich in Wasser mit blauvioletter Farbe lösen; die Salze der Porphyrexide zeigen im festen wie im gelösten Zustande roth- bis blau-violette Farbe.

Das Stickstoffdioxyd zersetzt sich mit Wasser zu salpetriger und Salpetersäure; auch einzelne Porphyrexide zersetzen sich allmählich mit Wasser unter Bildung farbloser Producte, deren Natur bisher allerdings noch nicht ermittelt ist.

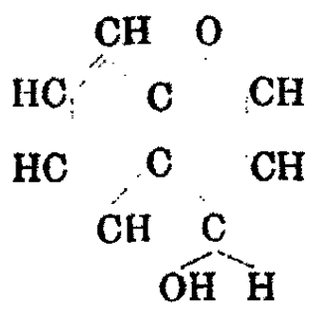
Eine Analogie zu dem Verhalten des Stickstoffdioxyds, sich leicht in Stickstofftetroxyd zu verwandeln, konnte bisher bei den Porphyrexiden noch nicht mit Bestimmtheit festgestellt werden; doch liegen auch hierfür bereits Andeutungen vor.

364. Carl Bülow und Walther von Sicherer: Ueber Derivate des [1.4-Benzopyranols], der Muttersubstanz einer neuen Klasse von Farbstoffen. III.

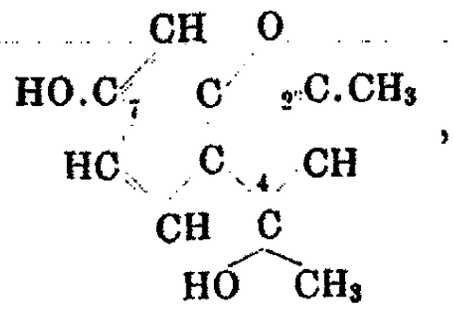
[Mittheil. aus dem Laborat. des chemischen Instituts der Universität Tübingen.]

(Eingeg. am 28. Juni 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In zwei vor Kurzem erschienenen Arbeiten haben Bülow und Wagner[1]) gezeigt, dass sich 1.3-Diketone mit mehrwerthigen Phenolen, deren Hydroxyle wie im Resorcin, Orcin, Phloroglucin, zu einander in Metastellung stehen, oder aber, wie im Pyrogallol, einander benachbart sind, unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel zu verschiedenartig substituirten 1.4-Benzopyranolderivaten condensiren lassen. Die diesen Verbindungen zu Grunde liegende Muttersubstanz ist das [1.4-Benzopyranol] oder »1.4-Chromanol« von der Formel:



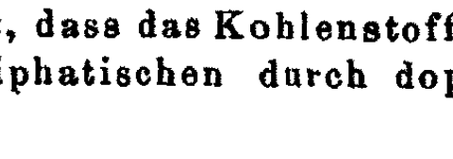
Unter anderen bemerkenswerthen Resultaten hatten diese Untersuchungen des Weiteren ergeben, dass z. B. bei der Condensation des symmetrisch gebauten Acetylacetons mit Resorcin, aus dem nicht fassbaren:



2.4-Dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol, durch Wasserabspaltung zwischen den beiden am Kohlenstoff 4 sitzenden Methyl- und Hydroxylgruppen, das Anhydro-2.4-dimethyl 7-oxy-[1.4-benzopyranol] wird. In ihm hängt dem zu Folge an dem genannten Kohlenstoffatom 4

[1]) Bülow und Wagner, diese Berichte 34, 1189, 1782 [1901].

das zweiwerthige Methylen $= CH_2$. Der genannte Condensationsvorgang ist also kurz folgendermaassen zu formuliren:



Er findet sein Analogon in dem von v. Pechmann[1]) beobachteten Reactionsverlauf bei der Bildung des Vinylidenoxanilides aus Oxaniliden und Essigsäureanhydrid.

Wurde anstatt des symmetrischen, rein aliphatischen Acetylacetons das unsymmetrische aliphatisch-aromatische Benzoylaceton mit Resorcin condensirt, so liess sich aus den Spaltungsproducten des gewonnenen Pyranolabkömmlings unzweifelhaft erweisen, dass der aromatische Phenylrest zum Pyranolsauerstoff in Orthostellung tritt, und dass mit dem Parakohlenstoffatom der zweiwerthige Methylenrest verbunden ist. Auch hier hat also die oben charakterisirte Wasserabspaltung stattgefunden, eine Reaction, die nicht hätte eintreten können, wenn das Phenyl die Stelle des Methyls eingenommen haben würde.

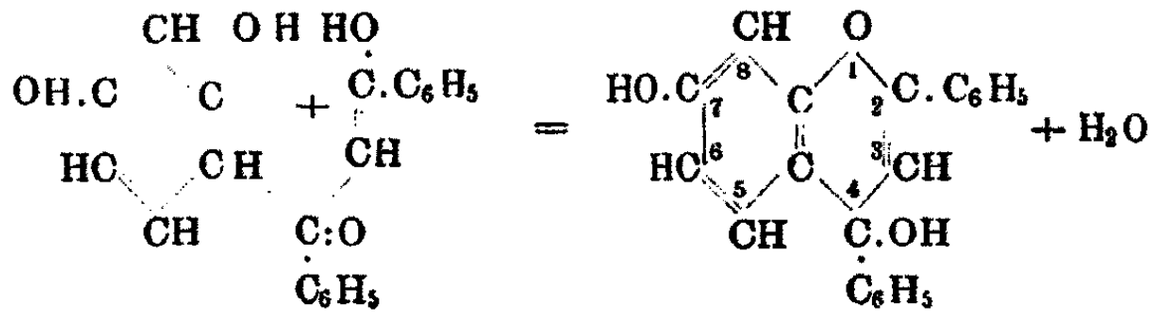
Schon aus diesen Beispielen darf man folgern, dass, wo immer ein 1.3-Diketon mit geeigneten Phenolen condensirt wird, der Zusammenschluss — wenn möglich — in der Weise erfolgt, dass das Kohlenstoffatom 4 mit dem ihm benachbarten aliphatischen durch doppelte Bindung verkettet ist.

Nachdem diese Erfahrungen gemacht worden waren, erschien es uns interessant, zu untersuchen, ob das Hydroxyl des Pyranolkernes sich unverändert erhält, und welche Eigenschaften es zeigt, wenn ein zur Wasserabspaltung geeigneter aliphatischer Rest — im Gegensatz zu den vorstehenden Beispielen — nicht vorhanden ist, oder aber, ob die Neigung zur Anhydridbildung etwa gar so stark sei, dass das zur Wasserbildung nothwendige Wasserstoffatom der benachbarten Ringmethingruppe entzogen werde.

Um diese Fragen zu entscheiden, haben wir das Dibenzoylmethan, das aromatische Homologe des Acetylacetons, in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Legt man es in essigsaurer Lösung mit 1.3-Dioxybenzol unter der Einwirkung gasförmiger Salzsäure zusammen, so bildet sich, gemäss der Constitutionsgleichung:

---

[1]) v. Pechmann, diese Berichte 30, 2792 [1897].



das 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol].

Es hat sich nun bei der eingehenden Untersuchung dieser Verbindung herausgestellt, dass in ihr die Hydroxylgruppe des Pyranolkernes intact vorhanden ist. In dieser Beziehung unterscheidet sich also unser 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] ganz wesentlich von den bis jetzt von Bülow und Wagner auf ähnlichem Wege gewonnenen, analogen Präparaten, welches dieses Hydroxyl eben deshalb nicht enthalten, weil es mit dem benachbarten Wasserstoffatom eines Methyls als Wasser ausgetreten ist. Dabei musste dann ja nothwendigerweise die vorher einfache Kohlenstoffbindung in die doppelte übergehen.

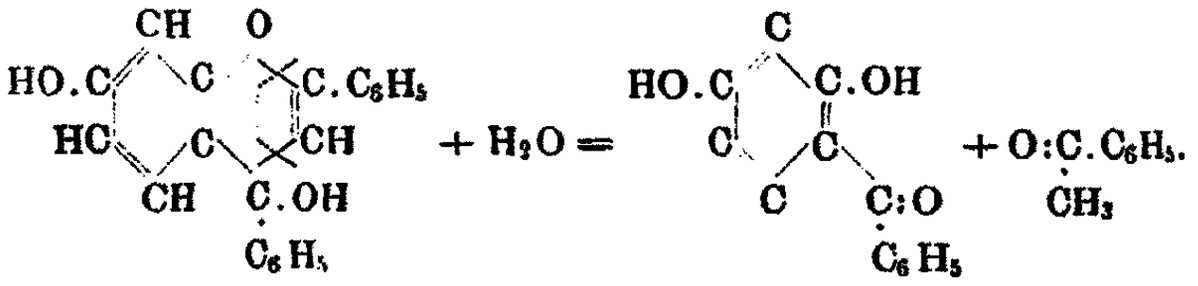
Da das Kohlenstoffatom 4 unseres neuen Pyranolderivates mit allen seinen Valenzen an verschiedene Atomgruppen gebunden ist, so ähnelt sein Hydroxyl weit mehr dem carbinolischen, als dem phenolischen Hydroxyl. Es lässt sich deshalb auch durch Chlor ersetzen, wenn man das 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] mit Salzsäure unter Druck behandelt, und umgekehrt kann man das so gewonnene Product durch geeignete Behandlung mit Wasser wieder in den ursprünglichen Körper zurückverwandeln. Seine Anwesenheit wird auch noch besonders dadurch documentirt, dass der Pyranolcomplex zwei Acetyl- bezw. Benzoyl-Reste ohne jede Schwierigkeit und schon nach der Schotten-Baumann'schen Methode aufzunehmen vermag, während die entsprechenden, früher untersuchten Verbindungen: Anhydro-2.4-dimethyl- und Anhydro-2-phenyl-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] sich, ihrer Constitution entsprechend, mit nicht mehr als einer dieser Gruppen verbanden. Und da eine der beiden Acetyle sich wiederum besonders leicht abspalten lässt, so möchten wir darin einen weiteren Beweis für die Verschiedenheit der zwei Hydroxylgruppen erblicken, welche wir als phenolische und carbinolische bezeichneten. Behandelt man den Monoacetylkörper in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid, so gelangt man zu der Acetylbenzoylverbindung.

Ebenso wie die von Bülow und Wagner (l. c.) hergestellten Benzopyranolderivate, so bildet auch unser neues, einer besonderen Gruppe angehörendes Condensationsproduct, mit starken Säuren mehr oder weniger beständige, salzartige Verbindungen, die alle die Eigen-

schaft besitzen, durch Behandlung mit viel Wasser in ihre Componenten zu zerfallen. Sie theilen diese Eigenschaft einestheils mit der überwiegenden Anzahl von Säureadditionsproducten der Pflanzenfarbstoffe aus der Gruppe des Flavons, anderntheils aber auch mit denen des Hämateïns und Brasileïns, während ihre Substitutionsproducte, wiederum im Einklang mit denjenigen der erwähnten natürlichen Farbstoffe, ein solches Verhalten gegen Säuren nicht oder in sehr abgeschwächtem Maasse zeigen.

Wir haben neben dem Hydrochlorat noch das Sulfat und das Pikrat des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] dargestellt und konnten ausserdem noch, nach bekannten Methoden, die platin- und goldchlorwasserstoffsauren Salze erhalten, Verbindungen, die sich auch aus den meisten flavonischen Pflanzenfarben gewinnen lassen dürften.

Unterwirft man das 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] bei erhöhter Temperatur der Einwirkung 15—20-procentiger Kalilauge, so findet Aufspaltung des Pyranolringes statt, wobei in fast quantitativer Ausbeute Acetophenon und Benzoresorcin neben geringen Mengen von Benzoësäure entstehen, Substanzen, die ihrer Constitution nach bekannt sind. Daraus folgt ohne Weiteres die Berechtigung der angenommenen Formel für unser Benzopyranolderivat. Der Spaltungsvorgang selbst ist demgemäss in seiner Hauptsache folgendermaassen zu formuliren:

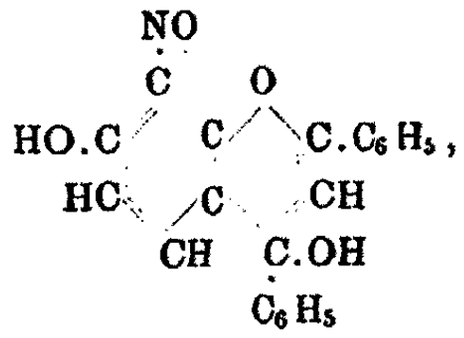


Lässt man Bromdampf auf die essigsaure Lösung unseres Pyranols einwirken, so addiren sich zwei Atome Brom unter Bildung eines scharlachrothen, krystallinischen Niederschlages, der sich, in Uebereinstimmung mit dem durch Reduction gewonnenen 2.4-Diphenyl-7-oxy-benzopyran, und zum Unterschiede von unseren anderen Verbindungen, dadurch charakterisirt, dass seine concentrirte schwefelsaure Lösung nicht fluorescirt. Man darf annehmen, dass die Bromaddition zwischen C_2 und C_3 stattgefunden hat.

Charakteristisch für das Pyranderivat ist das Vorhandensein nur noch einer Hydroxylgruppe: die zweite carbinolische ist durch Wasserstoff zersetzt, während sich die phenolische durch ihr Verhalten gegen Alkali und ihre Acetylirbarkeit unschwer nachweisen lässt.

Und endlich konnten wir constatiren, dass bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die eisessigsaure Lösung des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrates sich ein krystallinischer Nitrosokörper bildet. Da bei dieser Reaction die Stellung des in der Molekel

vorhandenen Hydroxyls platzanweisend auf die eintretende Nitroso-Gruppe wirkt, und die zunächst in Betracht zu ziehende Parastellung zum Hydroxyl nicht frei ist, so kommen nur die *o*-Kohlenstoffatome 6. und 8. in Frage, von denen das Erstere als ein β-Atom auszuscheiden ist. Folglich muss der Nitrosoverbindung die Constitutionsformel:



zuertheilt werden [1]).

Experimenteller Theil.

Das Dibenzoylmethan wurde zuerst nach der Vorschrift von Claisen [2]) durch Condensation von Acetophenon mit Benzoësäureäthylester in Gegenwart von trockenem Natriumalkoholat hergestellt. Da indessen die Ausbeuten selten mehr als 50 pCt. des angewandten Methylphenylketons betrugen, so arbeiteten wir mit besserem Erfolg nach einer von Wilh. Beyme [3]) angewandten Methode, wonach die Condensation durch alkoholisches Kali bewirkt, und das ausgeschiedene Natriumsalz durch Kupferacetat in alkoholischer Lösung in das Kupfersalz des Diketons umgewandelt wurde. Suspendirt man es in wenig Wasser, überschichtet mit Aether, giebt dann concentrirte Salzsäure hinzu und schüttelt nun das Ganze im Scheidetrichter so lange durch einander, bis alles Kupfersalz zersetzt ist, so erhält man nach dem Verdampfen des Lösungsmittels das Dibenzoylmethan in einer Ausbeute von 75 pCt. mit allen ihm von seinem Erfinder zugeschriebenen Eigenschaften.

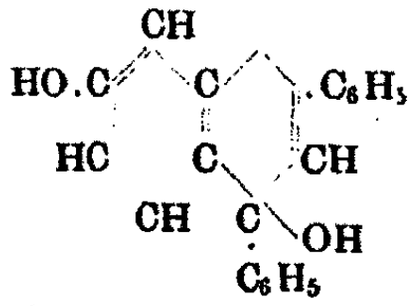
---

[1]) Ich bin mit einigen Herren beschäftigt, eine Reihe von bekannten aliphatisch-aromatischen und aromatischen 1.3-Diketonen, in denen sich am aromatischen Rest Hydroxylgruppen befinden, mit geeigneten Phenolen zu condensiren; Untersuchungen, die geeignet sind, die endliche Synthese des Hämatoxylins und Brasilins vorzubereiten. Aus dem Grunde richte ich an die Herren Fachgenossen die Bitte, mir das von mir erschlossene Gebiet noch einige Zeit zur Bearbeitung überlassen zu wollen. Carl Bülow.

[2]) Claisen, diese Berichte 20, 966 [1887].

[3]) Wilh. Beyme, Leip. Inaugural-Dissertation über Methyldibenzoylmethan.

Condensationsproduct aus Resorcin und Dibenzoylmethan: 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat.



+ HCl. + 2aq.

6 g Resorcin und 12 g Dibenzoylmethan werden in 50 ccm Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst. Dann kühlt man ab und leitet zuerst unter Wasser-, dann unter Eis-Kühlung sorgfältig getrocknetes Salzsäuregas ein. Nach Verlauf von 2—4 Stunden erstarrt für gewöhnlich die Flüssigkeit zu einem dicken Brei gelber Nadeln; tritt das indessen nicht ein, so kann man die Krystallisation leicht durch Reiben mit einem Glasstab, nach vorhergehender starker Temperaturerniedrigung, hervorrufen. Dann nutscht man den Krystallbrei gut ab, wäscht ihn mit wenig absolutem Alkohol-Aether-Gemisch, das mit Salzsäure versetzt ist, zuletzt mit Eiteläther aus und erhält so nach dem Trocknen an der Luft in fast quantitativer Ausbeute das oben gekennzeichnete Condensationsproduct.

Das 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat krystallisirt aus Eisessig oder besser noch aus 50-procentigem Spiritus, dem etwas Salzsäure zugefügt worden war, in gelborange bis orange gefärbten, ziemlich grossen, derberen Nadeln. Sie sind löslich in heissem, gewöhnlichem Alkohol und in Chloroform, ziemlich leicht löslich in mit Salzsäure versetztem Wasser, schwer löslich in Eisessig und unlöslich in Aether und Ligroïn. Von verdünnten Aetzalkalilaugen wird das Oxypyranol mit tief braunrother Farbe aufgenommen und, seiner Phenolnatur entsprechend, aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt. Reine concentrirte Schwefelsäure löst es unter Entwickelung von Salzsäure mit schwach gelber Farbe auf; die Lösung zeigt intensive, schön gelbgrüne Fluorescenz. Oxydirend wirkende Mittel, wie Kaliumpermanganat oder Ferricyankali in alkalischer Lösung zerstören fast momentan das Pyranol, während reducirend wirkende es in seine Leukoverbindung, das weiter unten zu beschreibende 2.4-Diphenyl-7-oxy-[benzopyran], überführt. Einen Schmelzpunkt besitzt das Chlorhydrat nicht, es färbt sich bei einer über 200° liegenden Temperatur allmählich dunkel. Löst man die salzartige Verbindung in wenig Wasser, dem eine minimale Menge Chlorwasserstoffsäure zugesetzt worden war, so tritt bei starker Verdünnung Rothfärbung ein, indem die Substanz sich fast vollständig in ihre Componenten: Base, die sich flockig abscheidet, und Säure zerlegt.

Lässt man das Chlorhydrat einige Zeit an der Luft oder im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure liegen, oder erhitzt man es im Trockenschrank auf 80°, so zerfallen die Krystalle unter Verlust von Krystallwasser zu einem gelben Pulver. Gleichzeitig findet aber auch eine theilweise Abspaltung von Salzsäure statt, aus welchem Grunde eine Krystallwasserbestimmung durch Gewichtsverlust unmöglich war. Da es andererseits auch beim Trocknen bei 80—90° noch hartnäckig Salzsäure zurückbehält, so lässt sich auch der Gewichtsverlust an Wasser und Salzsäure zusammen nicht bestimmen. Das bei höherer Temperatur getrocknete gelbe Pulver zieht beim Liegenlassen an der Luft wieder Wasser an; ja selbst beim Umkrystallisiren aus 99-procentigem Eisessig, der etwas Salzsäuregas enthält, kommt das Chlorhydrat mit zwei Molekeln Krystallwasser heraus.

Diesen Eigenschaften entsprechend ist es nothwendig, dass man für die Elementaranalyse ein Präparat nehme, welches ad hoc umkrystallisirt, mit Aether gewaschen und eben lufttrocken geworden ist.

0.1301 g Sbst.: 0.3168 g CO_2, 0.0622 g H_2O.
0.1406 » » : 0.3332 » » , 0.0672 » » . } aus Alkohol, mit HCl angesäuert, umkrystallisirt.
0.1732 » » : 0.4108 » » , 0.0855 » » . } aus Alkohol, mit HCl angesäuert, umkrystallisirt.
0.2159 » » : 0.5163 » » , 0.1060 » » . } aus Alkohol, mit HCl angesäuert, umkrystallisirt.
0.2015 » » : 0.0767 » AgCl.
0.1903 » » : 0.4535 » CO_2, 0.0874 » » : Pulver, wie angegeben, aus Eisessig umkrystallisirt.

$[C_{21}H_{16}O_3.HCl + 2H_2O]$. Ber. C 64.86,
Gef. » 66.41, 64.63, 64.68, 65.21, 65.00,
Ber. H 5.41, Cl 9.14.
Gef. » 5.30, 5.31, 5.48, 5.46, 5.09, » 9.37.

Darstellung der Farbstoffbase: 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol].

Versetzt man die saure Lösung des Chlorhydrates der Farbstoffbase mit überschüssigem Natriumacetat, so fällt das 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] zunächst als rother, amorpher Niederschlag aus, der nach mehrtägigem Stehenlassen krystallinisch wird, indem sich feine rubinrothe Nädelchen bilden, die sich beim Erhitzen im Capillarrohr bei einer zwischen 250 und 260° C. liegenden Temperatur zersetzen. Sie sind in Wasser und Ligroïn kaum, ziemlich leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Eisessig und anderen gebräuchlichen organischen Solventien.

0.3037 g Sbst.: 0.8881 g CO_2; 0.1384 g H_2O.
$C_{21}H_{16}O_3$. Ber. C 79.74, H 5.06.
Gef. » 79.74, » 5.05.

Aufspaltung des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] durch 10-procentige Kalilauge.

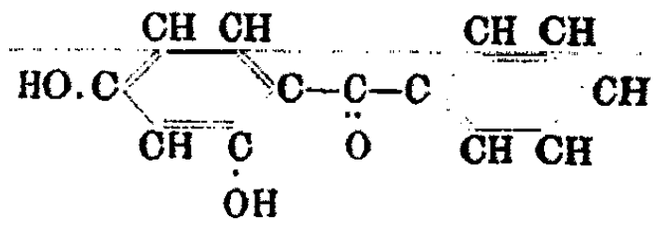
8 g des Chlorhydrates der Farbstoffbase wurden in 200 g Wasser suspendirt, 32 g Kaliumhydroxyd hinzugegeben und das

Ganze der langsamen Destillation unterworfen, wobei nach einiger Zeit, wenn die alkalische Flüssigkeit eine bestimmte Concentration erreicht hat, mit den Wasserdämpfen ein Oel übergetrieben wird, das sich schon durch den Geruch als Acetophenon erkennen lässt. Die Spaltung ist als beendet anzusehen, wenn kein Methylphenylketon mehr übergeht. Dann wird die Operation unterbrochen, das Destillat ausgeäthert, und der ätherische Auszug durch geschmolzenes Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Filtriren und Verdampfen des Aethers hinterblieben 1.4 g reines Acetophenon, eine Menge, die der theoretisch erreichbaren fast entspricht. Es wurde nach der von Bülow und Wagner[1]) angewandten Methode in sein characteristisches *p*-Nitrophenylhydrazon umgewandelt und dadurch die Identität des durch Zerlegung gewonnenen Ketons mit dem synthetisch dargestellten bekannten Acetophenon bewiesen. Unser aus Alkohol umkrystallisirtes Acetophenon-*p*-nitrophenylhydrazon bildet weiche seideglänzende orangefarbene Nadeln, die bei 184—184.5° schmelzen.

0.1562 g Sbst.: 0.3760 g CO_2; 0.0756 g H_2O. — 0.2388 g Sbst.: 37.4 ccm N (737 mm, 29°). — 0.1250 g Sbst.: 19.6 ccm N (737 mm, 28°).

$C_{14}H_{13}O_2N_3$. Ber. C 65.88, H 5.09, N 16.47.
Gef. » 65.62, » 5.37, » 16.55, 16.50.

Der tiefbraunroth gefärbte ätzalkalische Destillationsrückstand wurde nach dem Abkühlen mit dem 7—8-fachen Volumen Wasser versetzt und dann zunächst mit verdünnter Schwefelsäure der grösste Theil des freien Alkalis abgestumpft, der Rest aber mit im Ueberschuss eingeleiteter Kohlensäure gesättigt. Dabei scheidet sich eine schmutzig-braun gefärbte Schmiere aus. Man filtrirt sie bei einer Temperatur von 40—45° ab, lässt das Filtrat erkalten und äthert es mehrere Male gut aus. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleiben 0.9 g eines dicken Oeles, welches nach kurzem Stehen strahlig krystallinisch erstarrt. Damit es von einer ganz geringen Menge anhaftender Feuchtigkeit möglichst befreit werde, wird es auf Thonteller gestrichen und dann unter Zusatz von etwas Thierkohle aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Man erhält es auf diese Weise in feinen, farblosen Nadeln, die alle von Doebner[2]) für das Benzoresorcin:



[1]) Bülow und Wagner, Diese Berichte 34, 1788 [1901].
[2]) Doebner, Ann. d. Chem. 210, 258.

angegebenen Eigenschaften zeigen: Es schmilzt bei 144°, ist in Alkali und Ammoniak mit gelber Farbe leicht löslich und wird aus diesen Lösungen durch Zusatz von überschüssiger Säure, oder durch Einleiten von Kohlensäuregas unverändert wieder ausgefällt. Seine alkoholische Lösung giebt, mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt, eine schmutzig braunrothe Färbung. Das 2.4-Dioxybenzophenon ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer löslich in Benzol.

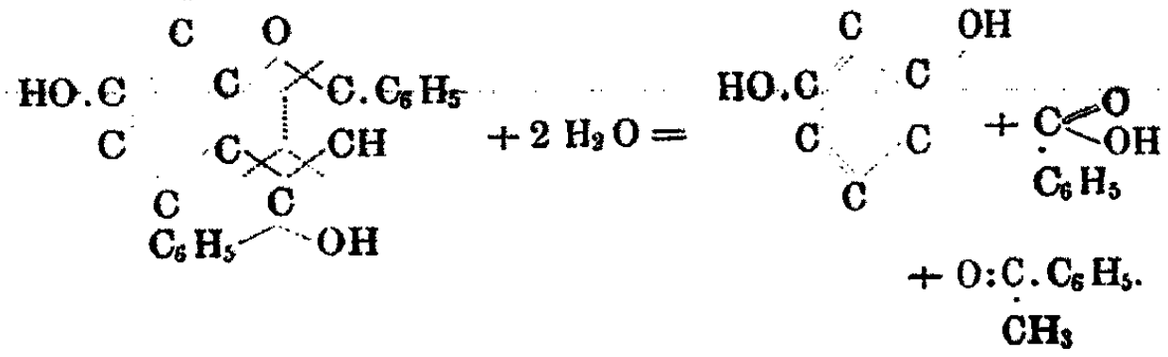
0.1945 g Sbst.: 0.5190 g CO_2, 0.0847 g H_2O.

$C_{13}H_{10}O_3$. Ber. C 72.89, H 4.67.
Gef. » 72.75, » 4.84.

Ein nach der Schotten-Baumann'schen Methode hergestelltes Dibenzoylbenzoresorcin: $(C_6H_5.CO)_2O_2.C_6H_3.CO.C_6H_6$, welches aus Alkohol umkrystallisirt worden war, schmolz, entsprechend der Doebner'schen Angabe bei 141°.

Um endlich noch die stärker sauren Spaltungsproducte des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] zu isoliren, versetzten wir die nach dem Ausäthern zurückgebliebene kohlensaure Lösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaction und schüttelten sie dann ebenfalls mit Aether aus. Trocknet und verdunstet man den letzteren, so hinterbleibt ein kleiner Rückstand, aus dessen wässriger Lösung, nachdem sie mit Thierkohle gekocht worden war, sich reine Benzoësäure mit allen ihren bekannten und characteristischen Eigenschaften abschied.

Während also die Spaltung ganz überwiegend in dem im theoretischen Theil genauer formulirten Sinne verläuft, bildet sich in Nebenreaction in geringer Menge noch Benzoësäure, deren Auftreten am besten folgendem Schema gemäss zu erklären sein dürfte:



Demzufolge hätte noch Resorcin in demjenigen Auszug aufgefunden werden müssen, der das Benzoresorcin enthielt; wir haben leider versäumt, rechtzeitig nach diesem Diphenol zu fahnden.

Die Darstellung des Schwefelsäureadditionsproductes des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols], $C_{31}H_{16}O_3.H_2SO_4 + 2H_2O$,

verläuft sehr einfach, da man nur die alkoholische Lösung des Chlorhydrates der Farbstoffbase mit genügend alkoholischer Schwefel-

säure zu versetzen braucht. Der erhaltene und nach einigem Stehen abgesaugte Niederschlag wird aus Alkohol, dem eine Spur Schwefelsäure zugesetzt worden war, umkrystallisirt und so in orangerothen, langen und dünnen, zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten, die nach scharfem Absaugen, mit absolutem Aether nachgewaschen wurden. Lufttrocken besitzt das Präparat die der oben genannten Formel entsprechende Zusammensetzung. Lässt man es jedoch längere Zeit im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure stehen, so verliert es, unter gleichzeitigem Zerfall zu einem gelben Pulver, einen Theil seines Krystallwassers. Man entfernt Letzteres vollständig, wenn man die schon zerfallene Substanz noch mehrere Stunden lang im Trockenschrank auf 90° erhitzt. Mit viel Wasser behandelt, zerfällt das Additionsproduct, nur langsamer als das entsprechende Chlorhydrat, in seine beiden Componenten.

0.1510 g Sbst.: 0.3100 g CO_2, 0.0638 g H_2O.
0.1500 g Sbst. verloren beim Trocknen bei 100°: 0.0124 g H_2O.

$C_{21}H_{16}O_3.H_2SO_4 + 2H_2O$. Ber. C 56.00, H 4.88, H_2O 8.00.
Gef. » 55.99, » 4.70, » 8.26.

Darstellung des Pikrinsäureadditionsproductes des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols]: $C_{21}H_{16}O_3.C_6H_3O_7N_3$.

Fügt man zu einer wässrigen, mit etwas Salzsäure versetzten Lösung des chlorwasserstoffsauren Pyranols in der Siedehitze die äquivalente Menge Trinitrophenolsolution (1 : 30), so fällt das Pikrinsäureadditionsproduct aus, das man sofort von der noch heissen Mutterlauge abfiltrirt. Es wird aus Alkohol, dem eine geringe Menge der Säure zugesetzt worden war, umkrystallisirt. Beim Erkalten des Lösungsmittels scheidet es sich in gelben Nädelchen aus, die in Wasser und Aether unlöslich sind, und die beim Erhitzen im Capillarrohr sich von 200° an schwärzen und bei etwa 260° anfangen sich zu zersetzen.

0.1445 g Sbst.: 10.2 ccm N (19°, 733 mm).
$C_{27}H_{19}O_{10}N_3$. Ber. N 7.71. Gef. N 7.81.

Darstellung des Platinchlorwasserstoffsäureadditionsproductes: $(C_{21}H_{16}O_3)_2.H_2PtCl_6$, oder $C_{42}H_{34}O_8PtCl_6$.

Man erhält es in Form eines gelben, kleinkrystallinischen Niederschlages, wenn man zu einer angesalzsäuerten, wässrigen siedenden Lösung des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrates die berechnete Menge Platinchloridsolution tropfenweise hinzufügt. Das platinchlorwasserstoffsaure Additionsproduct krystallisirt in citronengelben spiessigen Nadeln, die in kaltem Wasser sowie in Aether unlöslich sind und von Alkohol und Chloroform nur verhältnissmässig schwer aufgenommen werden. Bei einer Temperatur von etwas

über 200° beginnt es sich langsam, plötzlich aber und unter Aufschäumen bei 235° zu zersetzen.

0.0990 g Sbst.: 0.0180 g Pt.

$C_{42}H_{34}O_6PtCl_6$. Ber. Pt 18.6. Gef. Pt 18.2.

Das Goldchlorwasserstoffsäureadditionsproduct:

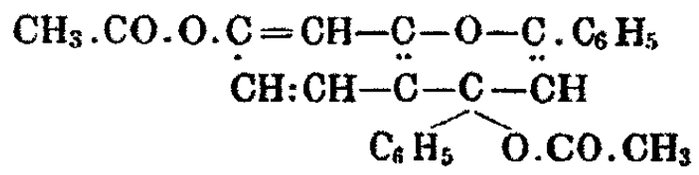
$$C_{21}H_{16}O_3.HCl.AuCl_3 = C_{21}H_{17}O_3AuCl_4,$$

wird auf dieselbe Weise hergestellt, wie die vorstehende platinchlorwasserstoffsaure Vereinigung, indem man Goldchlorid zu einer siedenden salzsauren Lösung des Chlorhydrates der Farbstoffbase hinzufügt. Der direct erhaltene Niederschlag besteht aus canariengelben, moosartig verzweigten Krystallen, die aus Alkohol umkrystallisirt rothe, viereckige Täfelchen bilden. Sie färben sich beim Erhitzen langsam dunkel, bis sie bei 236° unter Zersetzung schmelzen.

0.1356 g Sbst.: 0.0410 g Au.

$C_{21}H_{17}O_3AuCl_4$. Ber. Au 30.03. Gef. Au 30.24.

Das Diacetylirungsproduct des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols].



Das Diacetylderivat unserer Pyranolverbindung bildet sich, wenn man 5 g des Chlorhydrates der Farbstoffbase, 5 g geschmolzenes Natriumacetat mit 10 g Eisessig und etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid 15—20 Minuten am Rückflusskühler kocht. Wird dann die Reactionsflüssigkeit vorsichtig, um zu schnelle Abscheidung der neuen Verbindung zu vermeiden, mit Wasser versetzt, so erhält man das 2.4-Diphenyl-7-acetoxy-[1.4-benzoacetopyranol] in feinen, rothen, stark verfilzten Nadeln.

Während die freie schwache Base sich starken Aetzalkalien gegenüber, der zwei in ihrem Complex vorhandenen Hydroxylgruppen wegen, wie ein Phenol verhält, da sie sich leicht in verdünnter Natronlauge löst und aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder ausgeschieden werden kann, zeigt das Diacetyderivat naturgemäss diese Eigenschaft nicht mehr: es ist unlöslich in Laugen. Von Alkohol und Eisessig wird es verhältnissmässig gut aufgenommen, und da es in Wasser unlöslich ist, aus seinen absolut alkoholischen Lösungen durch geeignete Verdünnung in krystallinischer Form ausgefällt. Das nadelige Präparat zerschmilzt unter Zersetzung bei 110—112° C. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelblicher Farbe; die Lösung zeigt grüne Fluorescenz.

0.2282 g Sbst.: 0.6270 g CO_2, 0.1018 g H_2O. — 0.1442 g Sbst.: 0.3962 g CO_2, 0.0686 g HO_2.

$C_{25}H_{20}O_5$. Ber. C 75.00, H 5.00.
Gef. » 74.93, 74.93, » 4.95, 5.28.

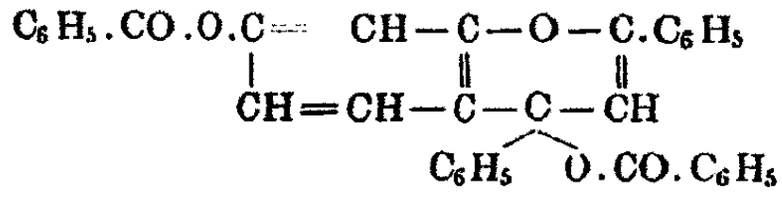
Die Monoacetylverbindung des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols]: $C_{21}H_{15}O_3.CO.CH_3$ resultirt, wenn man das vorstehende Diacetylderivat schnell mit verdünnter Schwefelsäure bis zum eben beginnenden Sieden erhitzt. Aus der filtrirten gelben Lösung fällt dann beim Erkalten ein gefärbter Niederschlag aus, den man, nach dem Abnutschen und tüchtigen Auswaschen, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so die Monoacetylverbindung in feinen, rothen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen, die in Alkalilaugen leicht löslich sind und bei 119° schmelzen. Welche der beiden in der Molekel vorhandenen Acetylgruppen, ob die am phenolischen oder die am carbinolischen Hydroxyl sitzende abgespalten worden ist, soll vor der Hand dahingestellt bleiben. Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Verbindung mit schwach gelblicher Farbe auf, die Lösung fluorescirt grün.

0.1540 g Sbst.: 0.4340 g CO_2, 0.655 g H_2O.

$C_{23}H_{18}O_4$. Ber. C 77.09, H 5.03.
Gef. » 76.90, » 4.80.

Da die Monoacetylverbindung eine freie Hydroxylgruppe enthält, so wurde versucht, sie in alkalischer Lösung nach der Schotten-Baumann'schen Methode zu benzoyliren. Der Versuch gelang, denn wir erhielten ein in Alkali jetzt wieder unlösliches Product, das, aus Alkohol umkrystallisirt, in kleinen derberen Nadeln erhalten wurde. Aus Mangel an Material konnten wir das Acetyl-benzoylderivat des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] einer genaueren Untersuchung nicht unterziehen.

Das Dibenzoylirungsproduct des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols]: $C_{35}H_{24}O_5$.



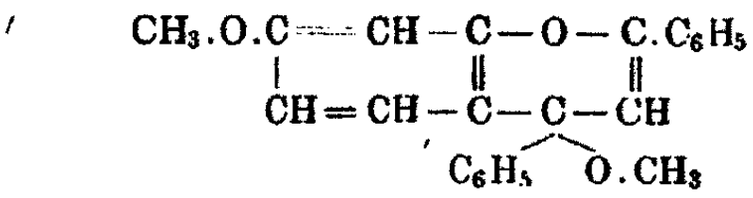
konnte aus der Base mit Hülfe der Schotten-Baumann'schen Reaction dargestellt werden. Zu dem Zwecke wurden 2 g des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrates in einer drei Atom-Gew. Natrium entsprechenden 5-procentigen methylalkoholischen Natronlauge aufgelöst und unter guter Kühlung und tüchtigem Durchschütteln tropfenweise mit etwas mehr als zwei Molekeln Benzoylchlorid versetzt, jedoch so, dass stets der Geruch nach dem Säurechlorid verschwunden sein muss, bevor eine neue Menge hinzugefügt

wird. Zum Schluss versetzt man ganz vorsichtig mit gerade nur soviel Wasser, bis eine eben wahrnehmbare Trübung der alkoholischen Lösung bemerkbar wird, da sich anderenfalls das Dibenzoylderivat harzig ausscheidet, filtrirt und lässt sie nun in der Kälte vierundzwanzig Stunden lang stehen. Während dieser Zeit scheidet sich der neue Körper in ziemlich grossen, tief rubinrothen, prismatischen Krystallen ab, die im auffallenden Licht goldig-grünglänzenden Schimmer zeigen. Sie sind unlöslich in Wasser und Alkalien, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer löslich in kaltem Sprit. Von reiner concentrirter Schwefelsäure wird das 2.4-Diphenyl-7-benzoyloxy-[1.4-benzobenzoylpyranol] mit gelblicher Farbe aufgenommen, die Lösung fluorescirt grün. Beim Erhitzen zersetzten sich die Krystalle langsam von 110° an.

0.1415 g Sbst : 0.4159 g CO_2, 0.0615 g H_2O.

$C_{35}H_{24}O_5$. Ber. C 80.15, H 4.58.
Gef. » 80.14, » 4.82.

Der Dimethyläther des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols]:



Die Methylirung des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] gelingt am besten, wenn man Jodmethyl nicht wie Bülow und Wagner unter Druck, sondern unter Rückfluss auf das Phenolat einwirken lässt. Zu dem Zwecke werden 1.5 g 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat in 5.4 g 5 pCt. metallisches Natrium enthaltendem Methylalkohol (3 Atome Natrium) gelöst, dann etwas mehr als die auf 2 Molekeln berechnete Menge Jodmethyl hinzugegeben und so lange im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt, was nach Verlauf von etwa zwei Stunden der Fall ist. Man filtrirt nun die heisse Lösung von dem Gemenge des ausgeschiedenen Jod- und Chlor-Natriums ab und lässt das Filtrat langsam erkalten. Dabei scheiden sich aus dem tief roth gefärbten Lösungen nach und nach farblose, fein prismatische Nadeln ab, denen indessen etwas von dem rothen Farbstoff beigemischt ist. Man saugt sie ab, wäscht den Rückstand zunächst gut mit Wasser, dann mit einem Gemisch von Methylalkohol und einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure aus und krystallisirt ihn aus Methylalkohol um. Wiederholt man diese Operationen mehrere Male, so erhält man den Dimethyläther in rein weissen, seidenglänzenden Nadeln, die sich beim Stehenlassen an Luft und Licht gelblich färben und bei 104°

schmelzen. Ausbeute an einmal umkrystallisirter Dimethylverbindung: 0.9—1.0 g. Die Mutterlaugen geben beim Fällen mit Wasser schmutzige Niederschläge, die nicht weiter verarbeitet wurden. Der 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-dimethyläther ist sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, schwieriger in Alkohol und Aether, und nicht löslich in Wasser, Ligroïn und Alkalien. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Aether fast farblos aufgenommen, die Lösung zeigt aber, worauf besonders aufmerksam gemacht werden soll, eine ganz hervorragend schöne und lebhafte, wir möchten fast sagen: phosphorescirende gelbgrüne Fluorescenz. Auch seine eisessigsaure Lösung fluorescirt leuchtend, dagegen nur schwach die alkoholische.

0.1246 g Sbst.: 0.3667 g CO_2, 0.0666 g H_2O.

$C_{23}H_{20}O_3$. Ber. C 80.23, H 5.81.
Gef. » 80.25, » 5.94.

Das Bromirungsproduct des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols]: $C_{21}H_{16}O_3.Br_2$.

Leitet man langsam trockenen Bromdampf durch eine eisessigsaure Lösung des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrates, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein scharlachrother Niederschlag ab, der aus Eisessig umkrystallisirt in Prismen, aus einem Gemisch gleicher Volumina Alkohol und Eisessig in kleinen braunrothen Spiessen erhalten werden kann. Die Krystalle schimmern bei auffallendem Licht grünlich und metallisch glänzend. Da sich das Brom, wie aus der Analyse ersichtlich, einfach an das Pyranolderivat addirt, so darf man wohl annehmen, dass die Addition, unter Aufhebung der doppelten Bindung, an Kohlenstoffatome 2 und 3 stattfindet, sodass dann dem Product der Name 2.3-Dibrom-2.4-diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] zuertheilt werden müsste. Die Verbindung ist, ihrer freien Hydroxylgruppen wegen, leicht löslich in verdünntem Alkali und zwar mit braunrother Farbe. Sie ist unlöslich in Aether, schwer löslich in Eisessig und gut löslich in siedendem Alkohol.

Versetzt man ihre eisessigsaure Lösung mit etwas Zinkstaub, kocht bis sie farblos geworden ist, und giesst sie dann in Wasser, so scheidet sich ein amorphes, schwach fleischfarbenes Reductionsproduct aus, das kein Brom mehr enthält. Das Dibromderivat zersetzt sich lebhaft beim Erhitzen über 240°. Die gelbe concentrirte schwefelsaure Lösung fluorescirt nicht.

0.1307 g Sbst.: 0.1022 g AgBr. — 0.1570 g Sbst.: 0.3050 g CO_2, 0.0513 g H_2O.

$C_{21}H_{16}O_3.Br_2$. Ber. C 52.94, H 3.36, Br 33.61.
Gef. » 52.98, » 3.63, » 33.27.

2.4-Diphenyl-7-oxy-8-nitroso-[1.4-benzopyranol]: $C_{21}H_{15}O_3.NO$.

Fügt man zur Lösung des Chlorhydrates der Farbstoffbase in Eisessig unter guter Kühlung und starkem Rühren die einer Molekel Natriumnitrit entsprechenden Menge einer 20-procentigen salpetrigsauren Natriumlösung, so erstarrt sie nach längerem Stehen in Eis oder auf vorsichtigen Zusatz von Wasser, zu einem Krystallbrei scharlachrother Nädelchen. Man krystallisirt sie am besten aus 50-procentigem Alkohol um. Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, erweichen sie von 135° ab und sind bei 158° geschmolzen. Das Nitrosopyranolderivat ist in Wasser fast unlöslich, gut löslich dagegen in Alkohol und Eisessig. Von verdünnten Alkalien wird es mit rothgelber Farbe aufgenommen. Leitet man Kohlensäure in diese Lösung, so scheidet es sich unverändert wieder aus. Als Nitrosokörper zeigt er die Liebermann'sche Reaction. Die gelbe schwefelsaure Lösung fluorescirt schwach grünlich.

0.0857 g Sbst.: 0.2380 g CO_2, 0.0385 g H_2O. — 0.1825 g Sbst.: 0.4883 g CO_2, 0.0750 g H_2O. — 0.1206 g Sbst.: 4.5 ccm N (26°, 737 mm). —

$C_{21}H_{15}O_4N$. Ber. C 73.04, H 4.35, N 4.05.
Gef. » 73.14, 72.98, » 4.88, 5.54, » 4.01.

Einwirkung von Salzsäure unter Druck auf 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat: $C_{21}H_{15}O_2Cl.HCl$.

2 g des Chlorhydrates der Resorcin-Dibenzoylmethancondensation wurden mit 25 ccm reiner Salzsäure vom spez. Gewicht 1.195 sechs Stunden lang im Rohr auf 110—120° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich aus der Flüssigkeit ein gelber krystallinischer Niederschlag aus, der, abfiltrirt, und aus Alkohol — mit Salzsäure versetzt — umkrystallisirt, in ockergelben, stark glänzenden Spiessen erhalten wird. Im Röhrchen erhitzt, färben sie sich von etwa 120° an orangeroth und zersetzen sich allmählich zwischen 140—170°. Da das Salzsäureeinwirkungsproduct ganz ähnlich dem Chlorhydrat beim Liegen an der Luft Salzsäure verliert, so musste für die Analyse ein frisch umkrystallisirtes, zuletzt mit Aether gewaschenes und dann eben lufttrockenes Präparat genommen werden.

Eine Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung ergab Zahlen, die auf die Bruttoformel $C_{21}H_{16}O_2Cl_2$ stimmen:

0.1495 g Sbst.: 0.3735 g CO_2, 0.0620 g H_2O.

$C_{21}H_{16}O_2Cl_2$. Ber. C 67.92, H 4.31.
Gef. » 68.13, » 4.60.

Lässt man dieses lufttrockne Präparat längere Zeit im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure stehen, so spaltet sich, wie beim Oeffnen des Trockengefässes durch das Vorhandensein reichlicher Mengen Chlorwasserstoffgases ohne Weiteres zu constatiren ist, Salz-

säure ab, und zwar eine Molekel; denn 0.1866 g Sbst. geben nun: 0.0763 g AgCl, entsprechend der Formel:

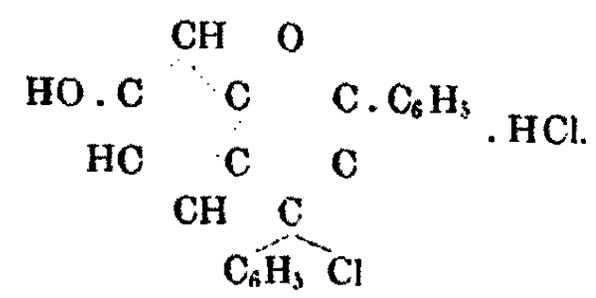
$C_{21}H_{15}O_2Cl$. Ber. Cl 10.61. Gef. Cl 10.15.

Demzufolge dürfte das zweite fester sitzende Chloratom sich am Kern befinden und zwar, da das gesammte Chlor sich bis auf einen hartnäckig anhaftenden Rest von ungefähr 0.8 pCt. aus dem Präparat durch längeres Stehenlassen und tagelang fortgesetztes Auswaschen mit immer neuen Mengen Wasser entfernen lässt, an Stelle der alkoholischen Hydroxylgruppe im Pyranolring; denn stände es an Stelle des phenolischen Hydroxyl des Benzolkernes des Benzopyranolringes, so würde es beim Behandeln mit Wasser nicht eliminirt worden sein. Im Einklang mit dieser Annahme steht die Beobachtung, dass das chlorhaltige Präparat sich verhältnissmässig leicht in verdünnten Aetzalkalien löst. Wir stehen demzufolge nicht an, das Salzsäureeinwirkungsproduct als die Chlorwasserstoffsäureester-Salzsäureaddition von der Formel I anzusehen, und nicht als die Verbindung

$[C_{21}H_{14}O.Cl_2 + H_2O]$

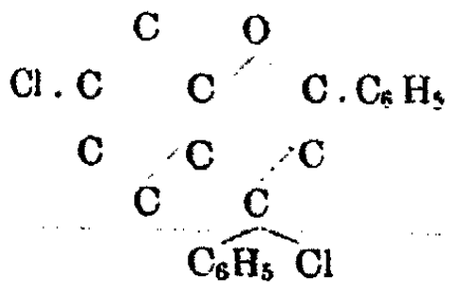
von der Formel II:

I.



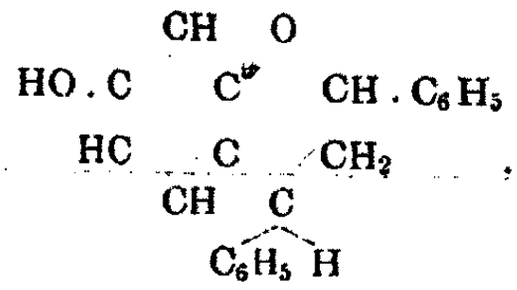
. HCl.

II.



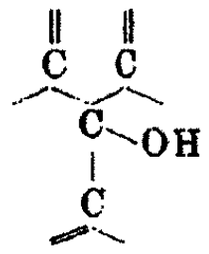
. H_2O.

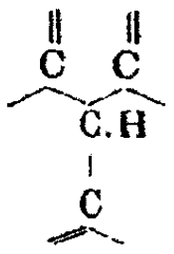
Das Reductionsproduct des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols]: 2.4-Diphenyl-7-oxy-[benzodihydropyran],



2 g des Hydrochlorates der Farbstoffbase wurden in 90-procentiger Essigsäure gelöst, und die Lösung nach Zusatz von Zinkstaub so lange gekocht, bis die fast wasserhell gewordene Lösung sich auch

beim Stehen an der Luft nicht mehr färbt. Hört man nämlich mit der Reduction auf, sobald die Lösung entfärbt ist, so verhält sich die Flüssigkeit wie eine Küpe, insofern, als die Flüssigkeit, durch Aufnahme von Luftsauerstoff, langsam von oben nach unten fortschreitend, wieder die ursprüngliche Farbe annimmt. Wir werden in der Vermuthung nicht fehlgehen, wenn wir in diesem charakteristischen Reductionsproduct eine Verbindung sehen, welche sich von der Farbstoffbase nur dadurch unterscheidet, dass an Stelle der carbinolischen OH-Gruppe ein Wasserstoffatom getreten ist. Der ganze Bau des Moleküls erinnert lebhaft an die Leukobasen der Triphenylmethanfarbstoffe, wenn wir ihn vom Pyranolkohlenstoffatom-4 aus betrachten:

Farbstoff: 

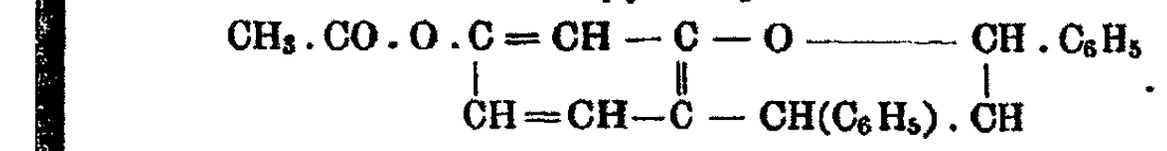
Leukobase: 

Der ausserordentlich leichten Oxydirbarkeit wegen konnten wir dieses Reductionsstadium nicht fassen. Lässt man dagegen noch ein bis zwei Stunden länger Zinkstaub auf die essigsaure Pyranlösung einwirken, so hört die Küpenbildung auf. Man filtrirt den unangegriffenen Zinkstaub ab und giesst das erkaltete Filtrat in dünnem Strahle und unter Umrühren in viel kaltes Wasser, dem zweckmässig etwas schweflige Säure hinzugefügt worden ist. Dabei scheidet sich das Reactionsproduct als weisses, amorphes Pulver aus, das nach mehrmaligem Lösen und Wiederausfällen rein ist. Für die Analyse muss das im Exsiccator getrocknete Product, zum Verjagen der letzten Spuren von Feuchtigkeit im Wasserstoffstrom auf 50—60° erhitzt werden. Es zeichnet sich dann durch grosse Elektricität aus. Das 2.4-Diphenyl-7-oxy-benzodihydropyran ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich; auch von verdünnten Alkalilaugen wird es, der noch vorhandenen phenolischen Hydroxylgruppe wegen, leicht aufgenommen und durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgeschieden. Im Röhrchen erhitzt, färbt es sich bei 142° intensiv roth und sintert von 150° an mehr und mehr zusammen. Oxydationsmittel, wie HgO oder PbO_2 führen unter geeigneten Bedingungen die Leukobase wieder in Farbstoff zurück. Die gelbe concentrirte schwefelsaure Lösung fluorescirt nicht.

0.4325 g Sbst.: 1.3395 g CO_2, 0.2324 g H_2O. — 0.2015 g Sbst.: 0.6151 g CO_2, 0.1123 g H_2O. — 0.2113 g Sbst.: 0.6440 g CO_2, 0.1124 g H_2O. — 0.2461 g Sbst.: 0.7510 g CO_2, 0.1328 g H_2O.

$C_{21}H_{18}O_2$. Ber. C 83.44, H 5.96.
Gef. » 83.89, 83.25, 83.12, 83.29, » 5.97, 6.18, 5.91, 5.99.
$C_{21}H_{16}O_2$. Ber. C 84.00, H 5.33.

Monoacetylderivat des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[benzodihydropyrans].



0.5 g des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[benzodihydropyrans] wurden unter Zusatz einer kleinen Menge Zinkstaub drei Stunden lang mit 10 ccm Essigsäureanhydrid unter Rückfluss gekocht, und dann das Ganze in Wassser gegossen. Oder aber: man löst 2 g des Hydrochlorates der Base in 20 ccm Eisessig, fügt 50 ccm Essigsäureanhydrid und genügend Zinkstaub hinzu, kocht 6 Stunden lang am Rückflusskühler, filtrirt und giesst das Filtrat in viel Wasser, dem etwas schweflige Säure zugesetzt worden war. In beiden Fällen erhält man das Monoacetylderivat der Dihydroleukobase als schwach gelb gefärbten amorphen Niederschlag, der zur Reinigung noch mehrmals in Alkohol gelöst und durch Wasserzusatz wieder ausgefällt wurde. Das Präparat ist in den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel, mit Ausnahme von Ligroïn, leicht löslich, unlöslich aber in verdünnten Alkalilaugen und in Wasser, und schmilzt bei 112—115°. Die gelbe concentrirte schwefelsaure Lösung fluorescirt nicht.

0.2100 g Sbst.: 0.6207 g CO_2, 0.1072 g H_2O.

$C_{23}H_{20}O_3$. Ber. C 80.21, H 5.81.
Gef. » 80.57, » 5.70.

Die Untersuchung der Pyranolderivate wird fortgesetzt.

365. E. Baur: Ueber eine synthetische Bildung von Ammoniak.

(Eingegangen am 10. Juli 1901.)

Wenn man Divers'sche Flüssigkeit[1]) — erhalten durch Absorption von Ammoniakgas auf Ammonnitrat — elektrolysirt, so erhält man anodisch Stickstoff und kathodisch Wasserstoff im Volumenverhältniss 1:3.

An der Anode findet dabei die Reaction statt: $3\,NO_3 + 4\,NH_3 = N + 3\,NH_4NO_3$; das gebildete Ammonnitrat fällt aus, da die Lösung daran gesättigt ist, während an der Kathode durch die Reaction $NH_4 = NH_3 + H$ eine Verdünnung eintritt. Richtet man den Versuch so ein, dass man die entstehenden Gase über den zu platinirenden Platinelektroden auffängt, so erhält man eine Gaskette mit einer wohldefinirten Spannung von rund 0.6 Volt.

[1]) Philos. Trans. London **163** [1873]; vergl. auch Kuriloff, Mém. Acad. St. Petersburg 1895.

Da man die Kette arbeiten lassen kann, ohne dass sie ihre Spannung dauernd verliert, so erscheint es ausgeschlossen, dass dieselbe von dem Concentrationsunterschied des Wasserstoffs an den beiden Elektroden herrührt, da dieser sich, wenn die Kette geschlossen ist, ausgleichen würde. Vielmehr ist es wahrscheinlich, dass der Stickstoff selbst elektromotorisch wirksam ist und der stromliefernde Process auf einer Bildung von Ammoniak beruht. Denn ich konnte constatiren, dass bei der Arbeit der Kette Wasserstoff und Stickstoff im Volumenverhältniss 3:1 verschwinden.

Um zu prüfen, ob die transportirte Elektricität dem Faraday-schen Gesetze entspricht, schloss ich eine solche Stickstoff-Wasserstoff-Kette mehrere Tage lang durch ein Silber Voltameter, und erhielt in einem Versuch, bei welchem die Kette sich beständig in Eiskühlung befand, innerhalb 40 Stdn. 0.0270 g Silber, entsprechend 3 ccm Wasserstoff von Normalbedingungen. Da in dem Gasraum über der Divers'schen Flüssigkeit bei 0^0 ein Ammoniakpartialdruck von 360 mm herrscht, so hätten 6 ccm verschwinden müssen. Thatsächlich wurde ein Verschwinden von 10 ccm beobachtet (und entsprechend $^{10}/_3$ ccm auf der Seite des Stickstoffs). Der Unterschied ist dem Umstand zuzuschreiben, dass die Temperatur im Gasraum nicht genau auf 0^0 gehalten werden konnte, sondern etwas höher war.

Ketten der obigen Art, (Wasserstoff — Divers' Flüssigkeit — Stickstoff) wurden unter Einhaltung der für solche Bestimmungen geltenden Massregeln mit dem Lippmann'schen Kapillarelektrometer und dem Weston-Element fortlaufend gemessen und ergaben:

No.	Datum	Spannung	Temper.
1.	6. Jan.	0.590	-10^0
	7. »	0.590	-14^0
	8. »	0.5896	-7^0
	9. »	0.585	-9^0
2.	15. »	0.5880	-6^0
	16. »	0.5925	-11^0
	17. »	0.5897	-10^0
	18. »	0.5900	-10^0
2.	22. »	0.587	-6^0
	23. »	0.585	-6^0
	24. »	0.585	-6^0

Bei höheren Temperaturen erhielt ich unregelmässige und zu kleine Werthe, sei es, dass die Elektroden nicht mehr genügend in den Elektrolyten eintauchten, oder dass Strömungen daselbst, hervorgerufen durch die starke Verdampfung des Ammoniaks, die Sättigung der Elektroden störten. Da die zuverlässigsten Messungen sich auf die Temperatur -10^0 beziehen, so wollen wir als vorläufig den wahren Werth 0.590 Volt bei -10^0 annehmen.

Ketten, die an Stelle von Divers-Flüssigkeit 25-procentiges wässriges Ammoniak, normal an Chlorkalium, enthielten, gaben weder übereinstimmende, noch gleichbleibende Spannungswerthe (vergl. den Versuch von Grove, cit. bei Ostwald, Elektrochemie. S. 692).

Dagegen liess die Elektrolyse sowohl des einen, wie des anderen Elektrolyts mit ziemlicher Sicherheit Zersetzungsspannungen, gemessen nach der Methode von Glaser[1]), erkennen, die untereinander und mit den oben mitgetheilten Spannungsmessungen übereinstimmen.

Als Zersetzungszelle diente ein zweischenkeliges Gefäss, in dessen Verbindungsstück ein Hahn eingelassen war, der, wenn er nicht eingefettet wird, auch in querer Stellung verwendet werden kann und dann einen entsprechenden Widerstand darstellt. Die constante Elektrode, ein Bündel platinirter Platinbleche, war mit Wasserstoff gesättigt. Während der Bestimmungen durchfloss ein langsamer Wasserstoffstrom den Gasraum. Derselbe passirte vor seinem Eintritt und nach seinem Austritt eine Flasche mit concentrirtem wässrigem Ammoniak; bei den Versuchen mit Divers-Flüssigkeit auch noch je eine Röhre mit Natronkalk. In den zweiten Schenkel des Gefässes tauchte ein Platindraht, 2 cm lang, zu ebener Spirale aufgerollt. Dieser functionirte als Anode. Als Strommesser diente ein d'Arsonval-Galvanometer. Empfindlichkeit 5×10^{-9} Amp. pro Scalentheil; Widerstand 236 Ω. Es wurde meistens mit $^1/_{10}$ seiner Empfindlichkeit gebraucht. Eine Correctur wegen des Widerstandes des Instrumentes erschien dann überflüssig. Als Stromquelle diente ein Accumulator. Klemmenspannung 1.966 Volt, die sich während der Dauer der Versuche unverändert erhielt. Der Accumulator war durch einen 1 m langen, sehr dünnen, calibrirten Gefällsdraht aus Manganin geschlossen, von dessen Schleifcontact aus beliebige Spannungen nach der Zersetzungszelle hin abgezweigt werden konnten.

1. Versuch. Elektrolyt: 25-procentiges wässriges Ammoniak, normal an KCl-Gefäss mit geschlossenem Hahn. Ablesungsfrist 1 Minute. Die Zelle wird nach jeder Messung in sich geschlossen. 1 cm = 0.01966 Volt; 1 Sctl = 5×10^{-8} Amp. Zimmertemperatur.

20 cm	0.0 Sctle.	55 cm	13.0 Sctle.	90 cm	30.0 Sctle.
25 »	0.5 »	60 »	14.5 »	95 »	33.5 »
30 »	1.0 »	65 »	16.5 »	100 »	41.0 »
35 »	3.5 »	70 »	19.0 »	105 »	48.0 »
40 »	7.0 »	75 »	22.0 »	110 »	54.0 »
45 »	10.0 »	80 »	24.5 »	115 »	61.0 »
50 »	12.0 »	85 »	27.0 »		

[1]) Zeitschr. für Elektrochemie 4, 355.

2. Versuch. Gefäss mit offenem Hahn. Ablesungsfrist ½ Minute. Sonst wie vorher.

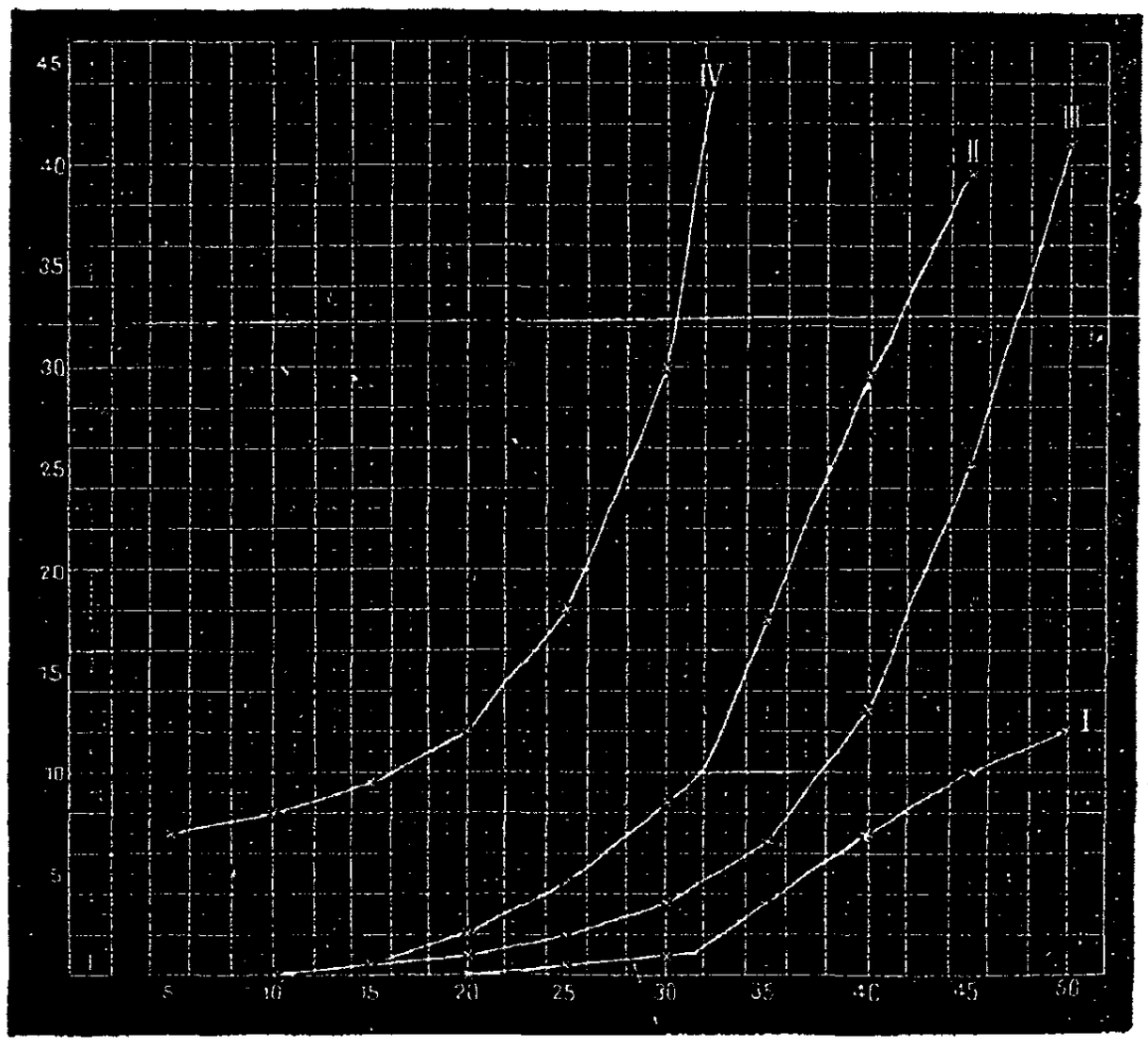
10 cm	0.0 Sctle.	30 cm	8.5 Sctle.
15 »	0.5 »	35 »	17.5 »
20 »	2.0 »	40 »	29.5 »
25 »	4.5 »	45 »	39.5 »

3. Versuch. Divers-Flüssigkeit. Schneekühlung. Offener Hahn. Ablesungsfrist ½ Minute. 1 cm = 0.001966 Volt. 1 Sctl. = 5×10^{-7} Amp.

10 ccm	0 Sctle.	35 cm	6.5 Sctle.
15 »	0.5 »	40 »	13.0 »
20 »	1.0 »	45 »	25.0 »
25 »	2.0 »	50 »	41.0 »
30 »	3.5 »		

4. Versuch. 1 Sctl. = 5×10^{-9} Amp. Sonst wie vorher.

5 cm	7 Sctle.	25 cm	18 Sctle.
10 »	8 »	30 »	30 »
15 »	9.5 »	35 »	61 »
20 »	12.0 »	40 »	116 »



Die nebenstehende Kurventafel veranschaulicht die vorstehenden Messungen. Aus Kurve I und II ergeben sich Zersetzungsproducte bei 0.625 und 0.629 Volt, indem man von 4 experimentell festgelegten Punkten, die in die Nachbarschaft des gesuchten Punktes liegen, je zwei durch eine gerade Linie verbindet. Ausserdem erfährt Kurve I bei 1.87 Volt einen zweiten Richtungswechsel, der wohl der Zersetzung von Chlorkalium entspricht. Warum die Stromstärke in der Gegend von 1 Volt eine Zeit lang etwas hinter dem Spannungsanstieg zurückbleibt, kann ich nicht bestimmt erklären.

Die Kurven III und IV lassen die Bestimmung eines Knickes nicht zu; sie krümmen sich parabolisch, so zwar, dass das Krümmungsmaximum der Kurven im Mittel etwa bei 30 cm zu liegen kommt, entsprechend rund 0.6 Volt. Mit einem vollkommeneren (Bose'schen) Apparat wären wohl schärfere Resultate erzielbar gewesen, doch liegt der Fall ähnlich wie bei der Bestimmung des ersten Wasserzersetzungspunktes mit Neutralsalzlösungen, der in Folge der geringen Menge beider Ionen ebenfalls nicht genau zu bekommen ist. Aus der Spannung der Stickstoff-Wasserstoffkette über Divers-Flüssigkeit bei -10^0 C, nämlich 0.590 Volt, lässt sich durch eine leichte Rechnung diejenige bei 0^0 C zu 0.604 Volt bestimmen und ebenso diejenige über 25-procentigem wässrigen Ammoniak bei Zimmertemperatur (15^0 C) zu 0.627 Volt. Dieser berechnete Werth steht also, wie man sieht, in aller wünschenswerthen Uebereinstimmung mit den aus den gemessenen Zersetzungspannungen zu entnehmenden Knickpunkten.

Die Rechnung gestaltet sich folgendermaassen: Da π, der Dampfdruck der Divers-Flüssigkeit bei -10.5^0 C, 240 mm Hg $= 0.32$ Atmosphären beträgt (Kuriloff, Zeitschr. für physikal. Chem. 25, 108), und π_0, der Dampfdruck des Ammoniaks bei derselben Temperatur, $= 2.76$ Atmosphären ist (nach Regnault), so folgt aus der Formel $E = E_0 + \frac{RT}{n\varepsilon_0} \ln \frac{\pi_0}{\pi}$ nach Einsetzung der Zahlenwerthe $E_0 = 0.590 - \frac{0.0002}{3} . 262.5 \log \frac{2.76}{0.32} = 0.574$ Volt. Dies ist die Spannung der H-N-Kette bei -10.5^0 C. über reinem Ammoniak.

Ausserdem beträgt die Verbindungswärme von N + 3 H bei 18^0 unter constantem Druck 120 K. (Ostwald, Lehrb., 2. Aufl., Bd. II, 1, pg. 139), ihre Abhängkeit von der Temperatur 0.05 t K., daher bei -10^0 121.4 K. Die molekulare Verdampfungswärme ist 49.7 K. bei 17^0. (Ueber ihre Abhängigkeit von der Temperatur ist nichts bekannt.) Die Bildungswärme vom flüssigem Ammoniak beträgt

demnach für ein Molekül $q = 171.1$ K. bei -10^0, sodass sich aus der Formel $E = q + T\frac{\delta E}{\delta T}$ ergiebt:

$$\frac{\delta E}{\delta T} = 0.00125.$$

Der Temperaturcoëfficient ergiebt sich also bemerkenswerther Weise positiv.

Nun folgt sofort die Spannung über Divers' Flüssigkeit bei 0^0 zu:

$$E = 0.574 + 10 \cdot 0.00125 + 0.0175 \log \frac{4.19}{0.48}$$
$$= 0.604 \text{ Volt.}$$

(4.19 Atm. = Dampfdruck des reinen Ammoniaks bei 0^0 nach Regnault; 0.48 Atm. = 360 mm Hg = Dampfdruck des Divers-Flüssigkeit bei 0^0 nach Kuriloff.)

Entsprechend ergiebt sich für eine 25-procentige wässrige Ammoniaklösung bei 15^0, deren Ammoniakpartialdruck nach den Bestimmungen von Sims[1]) zu 300 mm Hg = 0.39 Atm. interpolirt werden kann,

$$E = 0.574 + 25 \cdot 0.00125 + 0.0175 \log \frac{7.14}{0.39}$$
$$= 0.627 \text{ Volt.}$$

(7.14 Atm. = Dampfdruck des Ammoniaks bei 15^0 nach Regnault).

Wir fassen das Ergebniss in den Satz zusammen, dass die elektromotorische Bildung von Ammoniak aus seinen Elementen mit rund 0.6 Volt ein umkehrbarer Vorgang ist.

Die gemachten Erfahrungen luden dazu ein, den alten Versuch der Ammoniaksynthese mittels Platin noch einmal zu wiederholen. Ich liess Wasserstoff und Stickstoff in einem kleinen Cylinder über Wasser und über verdünnter Salzsäure mit einer Anzahl platinirter Platinbleche stehen. Das Ganze stand unter einer Glasglocke. Wasser, Salzsäure, Platinbleche, Gase und Gefässe waren sorgsam auf Ammoniakfreiheit geprüft. Nach Verlauf einiger Wochen waren zwar einige Cubikcentimeter Gas verschwunden, aber wohl hauptsächlich durch Diffusion. Denn die Untersuchung des Sperrwassers mit Nessler's Reagens zeigte eine so geringe Ammoniakreaction, dass ich aus ihr nicht mit Sicherheit auf eine Bildung von Ammoniak zu schliessen wage.

Ebensowenig konnte, wenn die beiden Gase, sei es trocken oder feucht, oder in Gemeinschaft mit Salzsäure über, in einem Kugelrohr befindlichen, Platinschwarz geleitet wurden, welches auf 100^0,

[1]) Ann. d. Chem. 118, 347. Man entnimmt der Tabelle für 25-procentiges wässriges Ammoniak (0.339 g NH_3 auf 1 g H_2O) einen Partialdruck von 370 mm bei 20^0.

200° oder mit der bewegten freien Flamme erhitzt wurde, eine entschiedene Bildung von Ammoniak nachgewiesen werden.

Die gleichen Versuche wurden mit Chromnitrid angestellt. Chromnitrid hat, ebenso wie Molybdän- und Wolframamidnitrid[1]), die auffallende Eigenschaft, Ammoniakgas, welches bei dunkler Rothgluth über sie hinstreicht, in die Elemente zu zerlegen. Wenn diese Wirksamkeit eine wahrhaft katalytische war, so musste durch sie bei geeigneten Temperaturen auch die umgekehrte Reaction beschleunigt werden. Doch liessen sich keine Anzeichen davon entdecken.

Ueber Einzelheiten siehe des Verfassers Habilitationsschrift.

München, Technische Hochschule.

---

366. Herrmann Itzig: Ueber den Einfluss von Molybdänsäure und Molybdaten auf die specifische Drehung von Malaten.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Academie Münster i. W.]

(Eingeg. am 9. Juli 1900; mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Gernez[2]) hat zuerst in einer Reihe von Abhandlungen auf das eigenthümliche Verhalten von Lösungen der Aepfelsäure in Wasser hingewiesen: durch Zusatz von Molybdaten und Wolframaten wird das specifische Drehungsvermögen der Säure in einer Weise verändert, wie man es in jener Mannigfaltigkeit bisher bei keinem anderen optisch-activen Körper beobachtet hat. Er fand, dass bei Zusatz von Ammoniumparamolybdat $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ zuerst Verstärkung der Linksdrehung der Aepfelsäure eintrat, die ihr Maximum bei dem Molekularverhältniss 1 Mol. $C_4H_6O_5$: $^1/_{18}$ Mol. $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ erreichte, $[\alpha]_D^{17} = -54.1^0$, dass aber bei weiterem Zusatz des Salzes die Linksdrehung sich stark verminderte und sich sehr starke Rechtsdrehung einstellte, die bei dem Molekularverhältniss 1 Mol. $C_4H_6O_5$: $^1/_2$ Mol. $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ den Maximalwerth $[\alpha]_D^{17} = +740^0$ erreichte. Noch grössere Mengen von Molybdat verursachten dann nur sehr unbedeutende Abnahme der specifischen Drehung. Noch complicirter lag der Fall bei der Einwirkung des neutralen Natriummolybdats Na_2MoO_4 auf Aepfelsäure. Hier zeigte sich ein dreimaliges Auftreten von inactiven Concentrationen und drei Maximalpunkte, von denen zwei auf der Seite der Linksdrehung, einer auf der Seite der Rechtsdrehung lag[3]).

---

[1]) Wöhler, Ann. d. Chem. 73, 190, Tuttle, Ann. d. Chem. 101, 286; Ufer, Ann. d. Chem. 112, 281.

[2]) Gernez, Compt. rend. 109 151, 169, 110 529, 111 792, 112 226.

[3]) Landolt, das optische Drehungsvermögen S. 223.

Zwar ergaben sich bei den Maximalpunkten zum Theil einfache molekulare Verhältnisse, jedoch dürfte die Erklärung, die Gernez hierfür giebt, nicht ausreichend sein. Er nimmt einfach Bildung von Complexen wie 1 Mol. $C_4H_6O_5$ mit 1, 2, 3, 5 Mol. Molybdat an. Die vorliegende Arbeit versucht einiges Licht auf diese merkwürdigen Verhältnisse zu werfen. Volle Aufklärung dürften vielleicht eingehende Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit von Mischungen von Aepfelsäure und Molybdaten bringen, wie sie ähnlich Magnanini[1]) bei der Weinsäure und der Borsäure ausgeführt hat.

Die *l*-Aepfelsäure wie einige ihrer Salze, zeigen eine nach der Concentration wechselnde specifische Drehung. Während sie in concentrirter Lösung rechtsdrehend sind, tritt in verdünnter fast durchgängig Linksdrehung auf. Durch Zusatz grösserer Mengen von Säure[2]), wie von Alkali[3]), wird das Vorzeichen leicht umgekehrt. Jedoch handelt es sich in allen diesen Fällen nur um Werthe für $[\alpha]_D$, die, absolut genommen, sehr niedrig sind. Anders liegt der Fall, wenn Molybdate zur Aepfelsäurelösung hinzugefügt werden. Hier ergeben sich zum Theil abnorm grosse Drehungen, hier wird man unter allen Umständen gezwungen, die Annahme complexer Verbindungen zu machen, über deren Constitution aber bisher nichts bekannt ist.

A. Rosenheim[4]) hat in seiner Arbeit über Molybdän- und Wolfram-Oxalate 3 Reihen von Verbindungen der Molybdänsäure mit Alkalioxalaten dargestellt, während es ihm nur gelang, eine Reihe von Wolframoxalaten zu isoliren. Er stellte diese Körper theils durch Absättigen neutraler Alkalioxalatlösungen mit Molybdän und Wolframsäure dar, dahin gehören die Verbindungen vom Typus I. $R_2O.WO_3.C_2O_3$, II. $R_2O.MoO_3.C_2O_3$, III. $R_2O.2MoO_3.C_2O_3$, theils durch Absättigen von sauren Oxalaten mit Molybdänsäure. Er fand so Körper vom Typus $R_2O.2MoO_3.2C_2O_3$.

Später haben A. Rosenheim und H. Itzig[5]) durch Absättigen von neutralen Tartraten mit Molybdän und Wolframsäure complexe Tartrate von der allgemeinen Formel $R_2O.WO_3(MoO_3)C_4H_4O_5$ dargestellt. Diese Verbindungen, deren Existenz durch Arbeiten von Gernez höchst wahrscheinlich gemacht worden war, zeichneten sich durch ausserordentlich starkes Drehungsvermögen aus. Niemals jedoch wurden Tartrate, die der zweiten Reihe der Molybdänoxalate Rosenheim's entsprechen, erhalten. Dagegen wurde in Lösung eine Ver-

[1]) Magnanini, Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 67. Gaz. chimica 20, 453, 21, 134. Hr. stud. Krämer hat die Bearbeitung dieser Frage übernommen.
[2]) Schneider, Ann. d. Chem. 207, 279.
[3]) Thomsen, Journ. für prakt. Chem, [2], 35, 155, B. 15, 443.
[4]) A. Rosenheim, Zeitschr. für anorgan. Chem. 4, 352.
[5]) A. Rosenheim u. H. Itzig, diese Berichte 33, 707—718 [1900].

bindung $K_2O.MoO_3.2C_4H_4O_5$ dargestellt, die durch Absättigen von Kaliumbitartrat mit Molybdänsäure erhalten wurde. Auch diese Verbindung zeigte ein hohes Drehvermögen.

Ich habe nun die Reaction der Molybdänsäure auch auf die Aepfelsäure ausgedehnt[1]). Natriummalat wurde in der Siedehitze mit Molybdänsäure abgesättigt: es löste sich eine grosse Menge der Säure. Die von der überschüssigen Säure durch Filtration befreite Lösung wurde jedoch beim Concentriren leicht blau, indem die Molybdänsäure eine partielle Reduction erlitt, schliesslich resultirte ein nicht krystallisirbarer syrupöser Rückstand, wie ihn auch die Molybdäntartrate zeigen.

Es wurde deshalb nur das Verhältniss von Molybdän und Natrium in einer verdünnten Lösung bestimmt. Die Trennung geschah in der Weise, dass Molybdän aus sulfammoniakalischer Lösung durch Schwefelsäure als Trisulfid gefällt und als Oxyd bestimmt wurde, während Natrium in Sulfat übergeführt wurde. Es ergaben sich als Mittel mehrerer Bestimmungen in 5 ccm der Lösung $MoO_3 = 0.4575$ g $Na_2SO_4 = 0.2222$ g.

Aus diesen Werthen ergiebt sich das einfache Molekularverhältniss $Na_2O:MoO_3 = 1:2$.

Es hatte sich demnach wie bei der Oxalsäure 2 Mol. MoO_3 mit einem Mol. Natriummalat vereinigt. Aus der Analogie mit dem Molybdänoxalat Rosenheim's vom Typus $R_2O.2MoO_3.C_2O_3$ erscheint mir für das vorliegende Dimolybdänmalat von der Formel $Na_2O\ 2MoO_3.C_4H_4O_4$ die folgende Constitutionsformel am geeignetsten:

$$\begin{array}{l} COO.MoO_2ONa \\ \dot{C}H.OH \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}OO.MoO_2ONa \end{array}$$

Durch Absättigen von Kaliummalat mit MoO_3 wurde ein analoges Kaliumdimolybdänmalat in Lösung erhalten.

$K_2SO_4 = 0.3284$ g, $MoO_3 = 0.5410$ g. Molekularquotient MoO_3: $K_2O = 2:1$. Dieses Kaliumsalz aber zersetzte sich bald, wie das Kaliummolybdänoxalat Rosenheims, in dem sich Kaliumtrimolybdat ausschied. Eine Bestimmung der specifischen Drehung einer frisch bereiteten Lösung des Kaliumsalzes gab bei einer Concentration von 5.06 g Apfelsäure in 100 ccm Wasser im 2 dcm-Rohr einen Winkel von 74°; dem entspricht eine specifische Drehung von $[\alpha]_D^{18} = 731°$. Nach 8 Tagen hatte sich reichlich Trimolybdat ausgeschieden, der abgelesene Winkel betrug noch 62°32' $[\alpha]_D^{18} = 624°$.

[1]) Wolframmalate durch Absättigen von Natriummalat mit Wolframsäure darzustellen, gelang nicht.

Dagegen wurde eine Lösung des haltbaren Natriumdimolybdänmalates eingehender in Bezug auf ihr specifisches Drehungsvermögen untersucht.

Die beobachteten, in den folgenden Tabellen verzeichneten, optischen Drehungen der Salzlösungen, wurden als specifische Drehung auf die in ihnen enthaltene Aepfelsäure berechnet. Unter c sind die in 100 ccm enthaltenen Gramme Aepfelsäure, unter α_D der direct abgegebene Winkel, unter $[\alpha]_D$, die auf c berechnete specifische Drehung, unter t die Temperatur, bei der die Messungen ausgeführt wurden, verzeichnet. Sämmtliche Messungen wurden im Laurent'schen Halbschattenapparat für Natriumlicht im 200 mm-Rohr ausgeführt.

Tabelle I.

$Na_2O.2MoO_3.C_4H_4O_4$.

c	α_D	$[\alpha]_D$	t
4.1610	+61° 51′	+ 743.0°	17
2.085	+30° 36′	+ 735.4	—
1.0425	+15° 3′	+ 723.4	—
0.5212	+ 7° 23′	+ 709.8	—
0.2606	+ 3° 31′	+ 676.1	—

Die Drehung der Aepfelsäure ist in diesem Salze, wie der Versuch zeigt, enorm gesteigert, zugleich hat Zeichenwechsel stattgefunden. Lässt man nun 1 Mol.-Gew. Molybdänsäure auf 1 Mol.-Gew. Natriummalat einwirken, so entsteht ein den Molybdänalkalitartraten entsprechendes Salz der Apfelsäure. Es war zu erwarten, dass die specifische Drehung, auf Aepfelsäure bezogen, mit dem Maximalpunkte übereinstimmen würde, den Gernez bei Zusatz von 1 Mol.-Gew. Natriummalat Na_2MoO_4 zu 1 Mol.-Gew. Aepfelsäure gefunden hatte. Er fand bei einer Concentration von 1.1166 g Säure in 12 ccm Wasser $[\alpha]_D^{18} = +142.5°$.

Die von mir erhaltenen Werthe stimmen mit den Beobachtungen von Gernez ziemlich gut überein, wie die folgende Tabelle zeigt:

Tabelle II.

$Na_2O.MoO_3.C_4H_4N_4$.

c	α_D	$[\alpha]_D$	t
4.5166	+12° 19′	+ 136°	17
2.2583	+ 6° 6′	+ 135	—
1.12965	+ 3° 1′	+ 133.5	—
0.5648	+ 1° 28′	+ 130	—

Auch die Alkalimonomolybdänmalate sind starke rechtsdrehende Salze. Bei ihnen nimmt die Drehung mit der Verdünnung zwar auch ab, aber bei weitem nicht so stark, wie bei den Dimolybdänmalaten.

Dies zeigte auch eine Versuchsreihe mit dem gleichfalls in Lösung durch Absättigen von 1 Mol.-Gew. Kaliummalat mit 1 Mol.-Gew. Molybdänsäure erhaltenen Kaliumsalze $K_2O.MoO_3.C_4H_4O_4$.

Tabelle III.

$K_2O.MoO_3.C_4H_4O_4$.

c	α_D	$[\alpha]_D$	t
6.6376	+ 20° 24′	+ 153.9°	+ 18°
3.3998	+ 10° 8′	+ 152.6	—
1.6599	+ 5° 2′	+ 151.4	—
0.8244	+ 2° 28′	+ 148.6	—

Das Kaliumsalz zeigt in Lösung dieselben Eigenschaften wie das Natriumsalz. Auch hier nimmt die Drehung nicht sehr stark mit steigender Verdünnung ab. Nach Analogie mit den Alkalimolybdänoxalaten[1]) von der Formel $R_2O.MoO_3.C_2O_3$ und den Alkalimolybdäntartraten[2]) dürfte sich als Constitutionsformel für diese Verbindungen die folgende ergeben:

$$\begin{array}{l} COO.MoO_2.OR\ (R = K, Na) \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ COOR \end{array}$$

Einwirkung der Molybdänsäure auf saure Malate.

Hendersson[3]) hat bereits die Einwirkung von Molybdänsäure auf primäre Malate studirt. Er stellte durch Absättigen von Kalium- (Natrium- und Ammonium-) bimalat mit Molybdänsäure krystallisirte Verbindungen von der Formel $(R_2O.H_2O.C_4H_4O_4)_2MoO_3$ her. Da nach seiner Angabe die festen Salze im Lichte leicht blau wurden, so verzichtete ich auf Isolirung derselben. Dagegen fand ich die Angaben Hendersson's im Uebrigen bestätigt. Molybdänsäure löste sich in einer Lösung von Ammoniumbimalat leicht (1 Mol. Säure auf 2 Mol. Bimalat). Die farblose Lösung wurde auf 100 ccm aufgefüllt und polarimetrisch untersucht. Der Gehalt an Aepfelsäure wurde aus dem angewendeten reinen Salz berechnet. Hier zeigte sich nur, dass Verbindungen vom Typus der Hendersson'schen Salze nicht mehr rechtsdrehend waren, wie die vorher studirten Molybdänmalate, sondern linksdrehend.

---

[1]) loc. cit. [2]) loc. cit.

[3]) Hendersson, Chem. Soc. 75, 542—558.

Tabelle IV.

$[(NH_4)_2O.H_2O.C_4H_4O_4)_2.MoO_3$.

c	α_D	$[\alpha]_D$	t
3.4030	— 5° 56′	— 87.2°	+ 17°
1.7015	— 2° 35′	— 75.9	—
0.8507	— 1° 9′	— 67.6	—

Hiermit stimmen die Beobachtungen von Gernez gut überein. Er fand bei dem Molekularverhältniss 1 Mol. Na_2MoO_4 : 2 Mol. $C_4H_6O_5$ $[\alpha]_b^{17} = -92°$ (c = 1.166 in 12 ccm). Auch bei den Tartraten zeigte sich, dass Verbindungen, die nur 1 Mol. Molybdänsäure auf 2 Mol. Weinsäure enthielten, ganz bedeutend geringere Drehungen zeigten, als diejenigen, die 1 Mol. Molybdänsäure auf 1 Mol. Weinsäure enthielten[1]).

Es ergeben sich also 3 Reihen von Salzen. I. Molybdänbimalate, durch Absättigen von sauren Malaten mit Molybdänsäure erhalten, von der allgemeinen Formel $MoO_2(COO.CH_2.CH(OH).COOR)_2$, linksdrehend. II. Molybdänmalate, erhalten durch Kochen von neutralen Malaten mit Molybdänsäure (1 Mol. Salz : 1 Mol. Säure), rechtsdrehend, allgemeine Formel $COOR.CH_2.CH(OH).COOMoO_2OR$. III. Dimolybdänmalate, durch vollkommenes Absättigen von neutralen Malaten mit Molybdänsäure erhalten; allgemeine Formel $COOMoO_2OR.CH_2.CH(OH).COOMoO_2OR$, sehr stark rechtsdrehend.

Auch bei den Tartraten war diese Unterscheidung zu machen. Nur gelingt es nicht, durch Absättigen von neutralen Tartraten mit Molybdänsäure zu Dimolybdäntartraten zu kommen. Hier bleibt die Reaction bei der Lösung von 1 Mol. Säure stehen, dagegen sind Dimolybdäntartrate in den Lösungen anzunehmen, die auf Zusatz von Bimolybdaten zu Weinsäure entstehen.

$$C_4H_6O_6 + Na_2Mo_2O_7 = C_4H_4O_5.Na_2O.2MoO_3 + H_2O.$$

Ein derartiges Dimolybdäntartrat zeigte eine um 200 Einheiten grössere specifische Drehung als die Molybdäntartrate, die aus Weinsäure und neutralen Molybdaten entstehen.

Die folgende Tabelle zeigt die Parallelität der Erscheinungen bei den complexen Verbindungen der Monooxy- und Dioxy-Bernsteinsäure mit Molybdänsäure. Es beziehen sich auch hier die specifischen Drehungen auf die in den Salzen enthaltene Menge der einzelnen Säure.

---

[1]) Rosenheim und Itzig, loc. cit.

I.	II.	III.
2 Mol. Bimalat (tartrat) : 1 Mol. MoO_3	1 Mol. neutr. Malat (tartrat) : 1 Mol. MoO_3	1 Mol. neutr. Malat (tartrat) : 2 Mol. MoO_3
NH_4-Salz $[\alpha]_D^{17} = -87.2^0$	Na-Salz $[\alpha]_D^{17} = +136^0$	Na-Salz $[\alpha]_D^{17} = +743^0$
K-Salz $[\alpha]_D^{12} = +252.3^0$	Na-Salz $[\alpha]_D^{16} = +517^0$	Na-Salz $[\alpha]_D^{11} = +719.5^0$

Es zeigt sich übereinstimmend bei beiden Säuren, dass die Bildung der höchstmolekularen Verbindung zugleich die stärkste optische Activität hervorruft Nur bleibt bei der Weinsäure die Drehungsrichtung die gleiche, bei der Aepfelsäure findet Umkehrung statt. Die Salze der zweiten Reihe differiren in der Stärke der optischen Activität sehr beträchtlich. Auch in dieser Reihe hat das Vorzeichen bei den complexen Malaten gewechselt. Die Verbindungen der Reihe I zeigen übereinstimmend die niedrigste Drehung, hier zeigt sich bei den Malaten dasselbe Vorzeichen, wie es der Säure und den einfachen Salzen in den verdünnteren Lösungen eigenthümlich ist.

Nunmehr erklärt sich auch das eigenthümliche Verhalten, welches die Drehung der Apfelsäure bei Zusatz von Molybdaten zeigt. Es bilden sich zuerst Verbindungen der Reihe I, die ungefähr 2 Mol. Aepfelsäure und 1 Mol. Molybdänsäure enthalten (s. den ersten Maximalpunkt bei Ammoniumparamolybdat), da diese Verbindungen links drehend sind, wird die anfängliche Linksdrehung zuerst verstärkt. Fügt man nun mehr Molybdat hinzu, so steigt die Linksdrehung nicht mehr, sondern geht bald in Rechtsdrehung über. Denn nun ist ja Gelegenheit zur Bildung von Salzen der Reihen II und III gegeben. Beim Ammoniumparamolybdat ist das Maximum erreicht bei 1 Mol. $C_4H_6O_5$ und $1/2$ Mol. $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, d. h. bei 1 Mol. Apfelsäure und $3^1/_3$ Mol. Molybdänsäure. Die specifische Drehung beträgt $[\alpha]_D^{17} = 740^0$, stimmt also fast vollkommen mit derjenigen des auf anderem Wege erhaltenen Natriumdimolybdänmalats überein. Bei Zusatz von neutralem Natriummolybdat wird der erste auf der rechten Seite liegende Maximalpunkt bei dem Molekularverhältnis $1\frac{1}{2}$ Mol. $C_4H_6O_5$: 1 Mol. Na_2MoO_4 erreicht. $[\alpha]_D = 143^0$; hier liegt demnach ein Salz der Reihe II vor. Bei weiterem Zusatz aber sinkt die Drehung, und dieses Sinken und den weiteren unregelmässigen Verlauf der Curve der specifischen Drehung[1]) kann man bis jetzt noch nicht erklären.

Um doch vielleicht eine Erklärung für das ebenerwähnte eigenthümliche Verhalten der Aepfelsäure, das sich übrigens nur bei Zusatz

[1]) Gernez, l. c.

neutraler Molybdate und Wolframate zeigt, zu erbringen, habe ich noch die Einwirkung löslicher Molybdänsäure auf die freie Säure, das saure Ammonsalz und das neutrale Natriumsalz studirt und zugleich einige Beobachtungsreihen über, den Einfluss neutraler und saurer Molybdate auf die Drehung neutraler und saurer Malate ausgeführt. Zwar haben diese Beobachtungen nicht die gewünschte Aufklärung über die bis jetzt noch unbekannten Reactionen zwischen Aepfelsäure und neutralen Molybdaten gebracht. Immerhin ergaben sich doch genügend interessante Thatsachen, die eine Veröffentlichung der Ergebnisse rechtfertigen.

Es wurde bei allen Versuchen in folgender Weise gearbeitet. Bestimmte Mengen der zu untersuchenden Malatlösungen von bekanntem Gehalt würden mit steigenden Mengen der Molybdatlösung, deren Wirkungswerth gleichfalls bekannt war, versetzt und mit Wasser auf 25 ccm aufgefüllt. Die abgelesenen Winkel beziehen sich auf die bei den einzelnen Versuchen angegebenen Temperaturen und eine Röhrenlänge von 200 mm. In den folgenden Tabellen ist unter I das angewendete Volumen der Malatlösung, unter II das Volumen der Molybdatlösung bezeichnet, α_D giebt den direct abgelesenen Winkel, $[\alpha]_D$ die hieraus berechnete specifische Drehung an. c bezeichnet den Gehalt an Aepfelsäure $C_4H_6O_5$ in 100 ccm der verdünnten Lösung.

Tabelle V.

Einfluss von löslicher Molybdänsäure auf Aepfelsäure.

I. 100 ccm = 7.5494 g $C_4H_6O_5$.
II. 100 » = 1.752 g MoO_3.
c = 0.7859 g $C_4H_6O_5$, t = 22°.

I ccm	II ccm	α_D	$[\alpha]_D$
3	2.5	— 0° 29′	— 30.7°
3	5	— 0° 21′	— 22.2
3	7.5	+ 0° 4′	+ 4.6
3	10	+ 0° 22′	+ 23.3
3	15	+ 2° 26′	+ 154.8
3	20	+ 3° 39′	+ 221.7
2	20	+ 3° 10′	+ 321.6

Freie Molybdänsäure wirkt demnach auf freie Aepfelsäure zuerst durch Steigerung der Linksdrehung, bei Zusatz grösserer Mengen durch die sehr starke Steigerung der Rechtsdrehung. Dies stimmt auch mit den Ergebnissen bei der Weinsäure überein. Weinsäure und Aepfelsäure lösen, wie A. Rosenheim[1]) gezeigt hat, grosse Mengen Molybdänsäure.

[1]) A. Rosenheim l. c.

Ueber die Constitution dieser complexen Säuren lässt sich bisjetzt noch nichts Sicheres angeben.

Tabelle VI.

Einfluss von löslicher Molybdänsäure auf Ammoniumbimalatlösung.
I. 100 ccm = 6.5890 g $NH_4.C_4H_5O_5$.
II. 100 » = 1.752 g MoO_3.
c = 0.7164 g $C_4H_6O_5$, t = 22°.

I ccm	II ccm	α_D	$[\alpha]_D$
3	2.5	− 0° 41′	− 47.7°
3	5	− 1° 4′	− 74.9
3	7.5	+ 0° 14	+ 16.2
3	10	+ 1° 56	+ 134.5
3	20	+ 6° 44′	+ 470

Es ergiebt sich zuerst Verstärkung der Linksdrehung bis zu einem Maximum, das bei 2 Mol. Malat auf 1 Mol. Molybdänsäure erreicht ist, also Bildung eines Salzes der Reihe I der Tabelle, bei Zusatz von mehr Molybdänsäure nimmt die Linksdrehung ab, es tritt starke Rechtsdrehung auf, infolge Bildung von Salzen der zweiten und dritten Reihe der Uebersichtstabelle.

Tabelle VII.

Einfluss von löslicher Molybdänsäure auf neutrales Natriummalat.
I. 100 ccm = 4.200 g $C_4H_6O_5$.
II. 100 » = 1.752 g MoO_3.
c = 0.672 g $C_4H_6O_5$, t = 22°.

I ccm	II ccm	α_D	$[\alpha]_D$
4	2.5	− 26′	− 32.2°
4	5	− 15′	− 18.6
4	7.5	+ 20′	+ 21.8
4	10	+ 1° 44′	+ 129
4	15	+ 5° 9′	+ 383.2
4	20	+ 9° 8′	+ 679.5

Diese Tabelle zeigt zuerst Linksdrehung, die bald in Rechtsdrehung übergeht. Bei 4 ccm Malat und 10 ccm Säure ergiebt sich eine specifische Drehung, die derjenigen des Natriumsalzes der Reihe II, $[\alpha]_D = 136°$, sehr nahe kommt. In der That entspricht diese Combination sehr nahe dem Molekularverhältnis 1 Mol. $Na_2C_4H_4O_5$: 1 Mol. MoO_3. Während bei den analogen Versuch bei der Weinsäure auf Zusatz von mehr als 1 Mol. Säure die Drehung sank, steigt sie hier weiter. Die letzte Beobachtung bei der das Molekularverhältniss beinahe 2 Mol MoO_3: 1 Mol. $Na_2C_4H_4O_5$ ist, erreicht auch fast den Werth, welchen das Natriumbimolybdänmalat bei entsprechender Con-

centration aufweist, $([\alpha]_D = 709^0$ bei einer Concentration von 0.5212 g Aepfelsäure in 100 ccm).

Aus den drei letzten Tabellen ergiebt sich, dass immer, wenn ungefähr 2 Mol. Aepfelsäure auf 1 Mol. Molybdänsäure kommen, Linksdrehung auftritt, dass dagegen bei Zusatz von mehr Molybdänsäure Rechtsdrehung sich einstellt, die bei Gegenwart von Alkali, infolge von Bildung von Salzen der Reihe III, am grössten ist.

Tabelle VIII.

Einfluss von neutralem Natriummolybdat auf Ammoniumbimalatlösung.

I. 100 ccm = 6.5890 g $NH_4.C_4H_5O_5$.
II. 100 » = 9.18 g Na_2MoO_4.
c = 0.7163 g $C_4H_6O_5$, t = 20°.

I ccm	II ccm	α_D	$[\alpha]_D$
3	1	— 0° 35′	— 40.7°
3	2	+ 0° 6′	+ 7
3	4	+ 0° 43′	+ 50.1
3	8	+ 1° 4′	+ 74.9
3	12	+ 1° 0′	+ 69.8
3	10	+ 0° 58′	+ 67.5

Im Vergleich zu den bei der Einwirkung von löslicher Molybdänsäure beobachteten Werten für $[\alpha]_D$. sind die hier gefundenen sehr niedrig. Auch bei den Tartraten zeigte sich, dass neutrale Molybdate auf saure Tartrate schwächer wirkten wie auf die freie Säure [1]). Dagegen zeigt die folgende Tabelle, dass saure Molybdate ebenso wie bei den Tartraten, die specifische Drehung von sauren Malaten stark beeinflussen.

Tabelle IX.

Einfluss von Natriumparamolybdat auf Ammoniumbimalatlösung.

I. 100 ccm = 6.5890 g $NH_4.C_4H_5O_5$.
II. 100 » = 7.58 g $Na_6Mo_7O_{24}$.
c = 0.9552 g $C_7H_6O_5$, t = 20°.

I ccm	II ccm	α_D	$[\alpha]_D$
4	1	— 1° 2′	— 54.3°
4	2	— 0° 57′	— 49.7
4	3	+ 1° 6′	+ 58.1
4	4	+ 3° 28′	+ 181.5
4	6	+ 6° 49′	+ 356.8
4	8	+ 8° 16′	+ 432.7
4	12	+ 9° 6′	+ 476.3
4	20	+ 9° 20′	+ 488.5

[1]) Itzig, diese Berichte 34, [1901] 1373.

Die Drehung steigt hier sehr rasch, da Gelegenheit zur Bildung von Salzen der Reihe III gegeben ist [1]).

Tabelle X.

Einfluss von Natriummolybdat auf Natriummalatlösung.

I. 100 ccm = 5.5791 g $Na_2.C_4H_4O_5$.
II. 100 » = 9.18 g Na_2MoO_4.
c = 0.662 g $C_4H_6O_5$, t = 20°.

I ccm	II ccm	α_D	$[\alpha]_D$
4		— 0° 10′	— 12.4°
4	1	— 0° 5′	— 6.2
4	2	— 0° 5′	— 6.2
4	4	— 0° 7′	— 8.7
4	6	— 0° 2′	— 2.5
4	8	+ 0° 6′	+ 7.4
4	12	+ 0° 37′	+ 45.9
4	20	+ 0° 45′	+ 55.8

Natriummolybdat bringt in Mengen bis zu 2 Mol. Minderung der Linksdrehung in grösseren Mengen (3—7 Mol.) zugesetzt, ziemlich starke Rechtsdrehung hervor. Für diese Thatsache lässt sich eine ausreichende Erklärung noch nicht bringen, denn die Bildung complexer Salze erscheint hier nicht möglich. (Vergl. den Fall bei der Einwirkung von Natriummolybdat auf neutrales Tartrat. Itzig, l. c.)

Tabelle XI.

Einfluss von Natriumparamolybdat auf Natriummalatlösung.

I. 100 ccm = 5.5791 g $Na_2.C_4H_4O_5$.
II. 100 » = 7.58 g $Na_6Mo_7O_{24}$.
c = 0.672 g $C_4H_6O_5$, t = 20°.

I ccm	II ccm	α_D	$[\alpha]_D$
4	1	— 0° 14′	— 17.4°
4	2	— 0° 18′	— 22.3
4	4	+ 0° 40′	+ 43.6
4	8	+ 3° 36′	+ 267.8
4	12	+ 4° 5′	+ 303.8
4	20	+ 4° 20′	+ 322.4

Auch in dieser Combination wirkt das saure Molybdat stärker drehungssteigernd ein, als das neutrale. Im Uebrigen lassen sich Gesetzmässigkeiten nicht erkennen. Ich gedenke demnächst die Uran-Tartrate und -Malate zu studiren.

[1]) Ueber die entstehenden Verbindungen lässt sich absolut Sicheres zur Zeit nicht aussagen, da man die Dissociationsvorgänge der sauren Molybdate nicht kennt.

367. D. Holde und M. Stange: Gemischte Glyceride in natürlichen Fetten.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. D. Holde.)

Bis vor wenigen Jahren nahm man fast allgemein an, dass die natürlichen Pflanzen- und Thier-Fette im Wesentlichen, von Verunreinigungen durch freie Fettsäuren, aldehydartigen Substanzen etc. abgesehen, aus Gemischen einfacher Triglyceride der Typen Oleïn, $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$, Stearin, $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$ u. s. w. bestehen. Diese Anschauung fand im Jahre 1889 durch eine Feststellung von Blith und Robertson [1]) insofern eine Einschränkung, als die genannten Autoren aus der Butter durch fractionirte Krystallisation mittels Alkoholäther ein festes Glycerid von der Formel $C_3H_5\begin{cases}C_4H_7O_2\\C_{18}H_{33}O_2\\C_{16}H_{31}O_2\end{cases}$ — das Oleobutyropalmitin — isolirten. In der uns vorliegenden kurzen Mittheilung der genannten Autoren ist eine nähere Beschreibung der Eigenschaften dieses Körpers, sowie eine Begründung der Constitution nicht gegeben. Es dürfte indessen anzunehmen sein, dass Blith und Robertson aus diesem Glycerid Buttersäure, Palmitin- und Oel-Säure abgeschieden haben. Auch Bell [2]) hat nach Angaben von Lewkowitsch ein Oleobutyropalmitin in der Butter auf indirectem Wege nachgewiesen, gleichfalls ohne dessen Eigenschaften zu beschreiben oder die Constitution des Glycerids schärfer zu begründen. Auf vorstehende Befunde gründet sich auch die Herstellung von Kunstbutter auf synthetischem Wege nach einem neueren Patent von Schmidt. In zweifellos sicherer Weise hat nun im Jahre 1896 Heise [3]) in einem exotischen Fett, nämlich dem Fett des afrikanischen Fettbaumes Stearodendron Stuhlmanni, dem sog. Mkanifett, ein gemischtes Glycerid mit Oleodistearin als Hauptbestandtheil nachgewiesen. Dieses hatte einen doppelten Schmelzpunkt, nämlich von 27—28° und 44—45°, je nach der Vorbehandlung (in Bezug auf Abkühlung und Erwärmung), der das Glycerid ausgesetzt war. (Stearin hat einen Schmp. von 71.5 bezw. 55° und Palmitin einen solchen von 62°.) Heise hat das Mengenverhältniss von Stearinsäure und Oelsäure, die er beide aus dem Glycerid abgeschieden und nach ihren bekannten Eigenschaften identificirt hat, aus der Jodzahl des durch Umkrystallisiren aus Alkoholäther gereinigten Glycerids zu 2 : 1 ermittelt.

---

[1]) Chemiker-Ztg. 1889, 162.

[2]) Chemistry of foods 44, s. Lewkowitsch, Analysis of fats etc. 1895, 489.

[3]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 1896, 540 und Chem. Revue über die Fett- und Harz-Ind. 6, 45 [1899].

Nachdem später Lewkowitsch die Richtigkeit des Heise'schen Befundes derart in Zweifel gezogen hatte, dass er das Vorhandensein eines Gemisches von Tristearin und Triolein in dem angeblichen Heise'schen Oleodistearin für möglich hielt, haben Henriques und Künne den Heise'schen Befund durch Untersuchung der Chlorjodadditionsproducte des Oleodistearins aus Mkanifett und durch anderweitige Versuche eingehend controllirt. Sie haben im Wesentlichen bestätigt, dass durch zahlreiche Umkrystallisationen der Hauptmenge des Mkanifettes ein im krystallisirten Zustand constant bei 45—46°, umgeschmolzen bei 39—40° schmelzendes Oleodistearin von der Jodzahl 28.6 (Theorie 28.6) erhalten wird.

Henriques und Künne[1]) haben auch die Eigenschaften des Chlorjodadditionsproductes, das sie durch Einwirkung der Hübl'schen Jodlösung auf das Oleodistearin erhielten, eingehend untersucht und die Rückbildung des Oleodistearins aus dem Chlorjodproduct durch Kochen mit organischen Basen (Anilin, Chinolin) festgestellt. Sie regen schliesslich die Weiterverfolgung des Nachweises gemischter Glyceride in natürlichen Pflanzen- und Thier-Fetten an.

Später hat Heise[2]) aus dem Fett der Guttifere Garcinia indica, der sogenannten Kokumbutter, gleichfalls als Hauptbestandtheil Oleodistearin abgeschieden und weitere Untersuchungen über natürlich vorkommende gemischte Glyceride in Aussicht gestellt.

Der Eine von uns (Holde) beabsichtigte nun vor etwa Jahresfrist, da inzwischen Heise die Weiterverfolgung des Gegenstandes wegen anderweitiger Inanspruchnahme aufgeben musste, in Gemeinschaft mit Henriques das Studium der gemischten Glyceride in den bekannteren Pflanzen- und Thierfetten wieder aufzunehmen, musste indessen in Folge von Erkrankung des Hrn. Henriques diese Versuche allein bezw. in Gemeinschaft mit Hrn. M. Stange einleiten. Wir wählten zum Gegenstand unserer Untersuchungen die festen Bestandtheile des Olivenöls, weil dieses eines der bekanntesten und zunächst am meisten interessirenden Fette darstellt, das man bisher im Wesentlichen als Gemisch von Triolein, mit geringeren Mengen Tripalmitin und Tristearin ansah, und weil sich aus seiner Zusammensetzung vielleicht nicht unberechtigte Schlüsse auf die Constitution der festen Antheile ähnlicher Fette ziehen liessen. Nach verschiedenen vergeblichen Vorversuchen, durch Abkühlung und Abpressung des ursprünglichen Oeles die festen Bestandtheile abzuscheiden, verliessen wir diesen Weg und wählten die starke Abkühlung der ätherischen Lösung des Oeles auf —40° bis —45° in einem Bade von Alkohol

[1]) Chem. Revue über Fett- und Harz-Industrie 6, 45 [1899]. — Diese Berichte 32, 387 [1899].

[2]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt 1897, 306.

und fester Kohlensäure, das wir vor äusserer Erwärmung durch entsprechende schlechte Wärmeleiter (Sägespähne) schützten. Die ätherische Lösung befand sich hierbei in geräumigen Bechergläsern oder Erlenmeyer-Kolben, und ihre Temperatur wurde durch Alkohol-Thermometer beobachtet. Die festen Glyceride schieden sich unter diesen Umständen — ständiges Durchrühren vorausgesetzt — als krystallinische weisse Niederschläge ab, die bei etwa -30^0 bis -35^0 in einem durch Alkohol und Kohlensäure abgekühlten Heisswassertrichter filtrirt und durch wiederholtes Auflösen und Fällen bei -40^0 sowie durch späteres Fällen in kleineren Aethermengen bei -20^0 und endlich durch mehrfach wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkoholäther bei Zimmerwärme von flüssigen Glyceriden befreit wurden. Die anfänglich angewandte Aethermenge betrug etwa das 3- bis 5-fache der angewandten Oelmenge und wechselt je nach Gehalt der verarbeiteten Oele an festem Glycerid. Wir wandten bei verschiedenen Versuchen mehrere Portionen von je 45 bis 90 g Oel an, sodass wir aus jedem der untersuchten Oele — im Ganzen wurden 4 reine Olivenöle untersucht —, 5—10 g reiner fester Glyceride aus 400—700 g Oel isoliren konnten. Dabei sind selbstverständlich auch kleinere Mengen fester Glyceride mit in die Lösung der flüssigen Glyceride übergegangen. In einem Fall wurde das bei -40^0 gewonnene ätherische Filtrat der festen Glyceride auf -50^0 bis -60^0 im Alkohol-Kohlensäurebad abgekühlt und hierbei wieder ein weisser krystallinischer Niederschlag erhalten, der sich indessen bei Zimmerwärme als ölige Substanz von der Jodzahl 82, also im Wesentlichen als Olein erwies[1]). Die ins Auge gefasste Möglichkeit, dass dieser Körper vielleicht noch weitere gemischte ölsäurereichere Glyceride darstellen könnte, musste hiermit zunächst ausser Betracht gelassen werden.

Das in der beschriebenen Weise durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkoholäther gereinigte feste Glycerid stellte eine weisse porzellanartig aussehende Masse dar, die bei der geringsten Berührung mit der Hand sofort schmolz. Es zeigte bei allen untersuchten Olivenölen einen ganz constanten Schmelzpunkt, der etwas — d. h. etwa 1^0 — oberhalb oder unterhalb 30^0 lag, je nachdem er bei der krystallisirten oder umgeschmolzenen Substanz bestimmt wurde.

Schon Henriques und Heise haben beim Oleodistearin ähnliche, wenn auch grössere Unterschiede in dem Schmelzpunkt der krystallisirten und umgeschmolzenen Substanz, wie oben gezeigt, gefunden. In Rücksicht auf den niedrigen Schmelzpunkt unserer Substanz waren wir von vornherein geneigt, auf ein anderes gemischtes Glycerid, als solches in der Kokumbutter etc. gefunden wurde, zu schliessen — eine Annahme, die sich auch weiterhin bestätigte. Einen doppelten Schmelzpunkt zeigte unser Glycerid, analog dem Heise-

[1]) Das ursprüngliche Oel hatte annähernd gleich hohe Jodzahl.

schen, insofern auch, als es, bei gelegentlichen Beobachtungen, auf Eis erstarrt, später bei Zimmerwärme breiig ölig und bei weiterem Stehen paraffinartig hart erschien. Beim Erhitzen des Glycerids über seinen eigentlichen Schmelzpunkt bis auf 55° zeigte sich nicht ein erneutes Erstarren. Aus verdünntem Alkohol krystallisirte das Glycerid in strahlen- und fächerförmig angeordneten weichen Nadeln.

Wir haben nun diese festen Glyceride aus mehreren Olivenölen genauer in Bezug auf ihre Eigenschaften, d. h. Verseifungszahl, Molekulargewicht, Jodzahl, nicht flüchtige Gesammtfettsäure (Hehnerzahl), Glyceringehalt, specifisches Gewicht, sowie auf das Mengenverhältniss und die Eigenschaften der in dem Glycerid enthaltenen Fettsäuren näher geprüft. Die gesammten gefundenen Ergebnisse finden sich in der nachstehenden Uebersicht, in der wir zur Orientirung die berechneten bezw. bekannten Zahlen der zum Vergleich heranzuziehenden gemischten Glyceride und Fettsäuren angeführt haben.

Constanten der gemischten Glyceride

	gefunden für festes Glycerid aus Olivenöl		berechnet für Oleodimargarin $C_3H_5\langle^{C_{18}H_{33}O_2}_{(C_{17}H_{33}O_2)_2}$	berechnet für Oleodipalmitin $C_3H_5\langle^{C_{18}H_{33}O_2}_{(C_{16}H_{31}O_2)_2}$
	Oel I.	Oel II.		
Verseif.-Zahl	196.2, 196	196.6, (193.4)	195.2	201.8
Mol.-Gewicht	859; 859.6	857; (871)	860.9	332.9
Jodzahl	30.1	29.8	29.5	30.5
Schmelzpunkt	29—31	29.2—30.4 umgeschm. 30.6—31.7 krystall.	—	—
Optische Drehung	0°	—	—	—
Gesammtfettsäure	—	95.82 pCt.	95.6 pCt.	95.16 pCt.
Glycerinrest C_3H_5	—	8.65	—	—
Spec. Gewicht	—	0.9948	—	—

Constanten der Fettsäuren

	gefunden für feste Säuren des Glycerids	gef. bezw. ber. für Margarinsäure	gef. bezw. ber. für Palmitinsäure	gefunden für flüssige Säuren des Glycerids	berechnet für Oelsäure
Verseif.-Zahl	210.9; 211.9; [215.6] 211.9; 211.5	208	219	199.1	198.9
Mol.-Gewicht	Mittel 265.4	270	256	282.0	282
Jodzahl	0	0	0	90.0, 91.9	90.5
Schmelzpunkt	52—53, 54—56, 54.6, 57, 59—61°	59.9?	62	bei Zimmertemper. flüssig	bei Zimmertemper. flüssig

Mengenverhältniss von fester zu flüssiger Säure.

Gefunden I.	Gefunden II.	Theorie für $C_3H_5C_{18}H_{33}O_2(C_{17}H_{33}O_2)_2$
2.2 : 1	2.2 : 1	1.9 : 1

Wir haben die flüssigen Säuren von den festen Fettsäuren dadurch getrennt, dass wir aus dem verseiften Glycerid die Bleisalze mittels kalter alkoholisch-wässriger Bleiacetatlösung herstellten, die getrockneten Salze mit Schwefeläther extrahirten und so zunächst die Bleisalze der flüssigen und festen Säuren trennten. Durch Zersetzung der Bleisalze mittels Salzsäure, z. Th. bei Gegenwart von Schwefeläther oder Petroläther, haben wir die Säuren abgeschieden. Bei Abscheidung der Oelsäure aus den Bleisalzen wurde zur Vermeidung der Oxydation der Oelsäure die Abscheidung bei niederer Temperatur ausgeführt und aus den ätherischen Lösungen die Oelsäure unter Verflüchtigung des Aethers im Vacuum, z. Th. auch durch Einleiten eines Kohlensäurestromes bewirkt. Zur Reindarstellung der Oelsäure wurde schliesslich eine Ueberführung derselben in das Baryumsalz und Extraction des letzteren mit heissem Alkohol nach der bekannten klassischen Arbeit Gottlieb's[1]) in Ann. d. Chem. aus dem Jahre 1846 erforderlich. Die Oelsäure wurde aus dem bei Zimmerwärme aus alkoholischer Lösung ausgefallenen Baryumsalz durch Weinsäure in der Kälte ausgeschieden und aus der ätherischen Lösung im Vacuum durch Verdampfung des Aethers isolirt. Wenn dieses Reinigungsverfahren der Oelsäure nicht angewandt wurde, so kamen wir, statt zu einer nur sehr schwach gelblichen, zu einer bräunlichgelbrothen Säure, deren Eigenschaften (Jodzahl 84 und 85) freilich die Gegenwart reiner Oelsäure in den flüssigen Säuren nichtsdestoweniger erkennen liessen. Dass das Verhältniss der Mengen der flüssigen und festen Säuren nicht ganz oder nur annähernd der Theorie entsprach, war darauf zurückzuführen, dass die Gewinnung der Säuren eine längere und mühsame präparative Arbeit nothwendig macht und bei der Trennung mittels der Bleisalze an und für sich schon gewisse Gleichgewichtszustände in der Löslichkeit der Bleisalze der festen und der flüssigen Säuren in Schwefeläther eintreten, welche die genaue quantitative Abscheidung etwas erschweren. Nichtsdestoweniger zeigen die nachstehenden, insbesondere die Jodzahlen und die sonstigen quantitativen Constanten ohne Weiteres, dass das Verhältniss von festen und flüssigen Fettsäuren etwa 2 : 1 ist, sodass in der That im Olivenöl etwa 1—2 pCt. eines gemischtes Glycerides von der Formel

$$C_3H_5(C_{17}H_{31}O_2)C_{18}H_{34}O_2$$

festgestellt werden konnten.

Bei den festen Säuren des Glycerids konnten wir noch nicht einen ganz constanten Schmelzpunkt erzielen. Der Schmelzpunkt lag zunächst zwischen 53 und 55°. Er stieg, wenn besonders günstige,

[1]) s. a. Schädler, Technologie der Fette, 1892, S. 179,

noch nicht genau festgelegte Krystallisationsbedingungen z. B. langsames Krystallisiren aus Petrolätherlösung herbeigeführt wurden, bei einzelnen Antheilen der Säuren bis auf etwa 60°, aber selbst bei sorgfältigen, nach den Angaben von Heintz wiederholt ausgeführten fractionirten Fällungen der festen Säuren mittelst Magnesiumacetat, konnten wir nie zu einem höheren Schmelzpunkt als 60—61° kommen, während zahlreiche Fällungen von niederen, aber nicht unter 52° liegenden Schmelzpunkten auch bei wiederholter Umkrystallisation aus Alkohol erhalten wurden. Somit war nur die Gegenwart einer Säure $C_{17}H_{34}O_2$ naheliegend. Die Säuren krystallisirten in büschelförmig angeordneten Nadeln. Die von Krafft synthetisch gewonnene, aber in natürlichen Fetten nicht vorkommende Margarinsäure, sowie die von Gerard aus dem Oel von Datura strammonium gewonnene Daturinsäure (Schmp. 54.5°) haben diese Formel. Aus künstlich bereiteten, bei etwa 55° schmelzenden Mischungen von Stearinsäure und Palmitinsäure konnten wir die reinen Säuren von entsprechenden Schmelzpunkten nach Heintz ohne grössere Schwierigkeit abscheiden. Somit hatten wir keine Veranlassung, in den von uns aus den festen Glyceriden des Olivenöles abgeschiedenen festen Fettsäuren etwa ein Gemisch von Palmitin- und Stearin-Säure, das auch auf die von uns festgestellte Formel der Säure $C_{17}H_{34}O_2$ passen konnte, zu schliessen. Nichtsdestoweniger wollen wir uns über diesen Punkt noch weitere Untersuchungen vorbehalten.

Bekanntlich sind Fettsäuren mit unpaarer Anzahl von Kohlenstoffatomen aus natürlichen Fetten bisher selten mit Sicherheit abgeschieden worden. Nördlinger[1]) glaubt z. B. im Palmfett neben Palmitin- und Sterarin-Säure auch 1 pCt. der Gerard'schen Daturinsäure nachgewiesen zu haben. Wir wollen auch diesen Punkt später noch näher prüfen.

Es war nun verlockend, zu untersuchen, in wie weit etwa auch in der Betrachtung der Constitution der festen Bestandtheile der thierischen Fette bisher erhebliche Irrthümer untergelaufen sind. Wir haben zu diesem Zweck aus den festen Pressrückständen von Knochenöl, das zur Fabrication von feinen Uhrenölen, Rostschutzölen dient, durch Umkrystallisiren aus Alkoholäther bei mässig tiefen Temperaturen (Viehsalz und Eis) die festen Glyceride nahezu ganz rein dargestellt. Bei einem dieser Producte, das wir in zwei Reinigungszuständen als sehr harte, gelbliche, bezw. als weisse Masse erhielten, waren die Schmp. 58° bis 59° bezw. 52° bis 53° und die entsprechenden Jodzahlen 2.2 bezw. 7.7. Hiernach konnten wir zunächst nur die Gegenwart von noch geringen Mengen Olein in diesen festen Glyceriden annehmen und nicht vermuthen, dass ölsäurehaltige ge-

[1]) Diese Berichte 25, Ref. 578 [1892].

mischte Glyceride in diesem thierischen Fett vorliegen. Es liegt auch nahe, anzunehmen, dass in ähnlichen thierischen Fetten, z. B. Rindertalg und Hammeltalg, nicht derartige gemischte Glyceride vorkommen, indessen behalten wir uns auch über diesen Punkt, ebenso wie über die festen Glyceride anderer pflanzlicher Fette, noch weitere Untersuchungen vor, nachdem wir nunmehr in der Lage sind, in sicherer, wenn auch zum Theil in mühevoller Weise die festen Glyceride aus natürlichen Fetten durch die von uns gewählte Abscheidungsweise rein darzustellen.

Wir möchten zum Schluss nicht verfehlen, noch auf die vielleicht nicht unwichtigen Beziehungen der obigen Befunde zur analytischen Beurtheilung der Fette und zu den über die physiologischen Betrachtungen schon von Heise gestreiften Fette hinzuweisen.

Bei einigen der vorstehenden Untersuchungen, insbesondere bei der Darstellung von Rohmaterial, den Reindarstellungen der Oelsäure nach dem Gottlieb'schen Verfahren und der Controle einiger der festgestellten Constanten hat uns Hr. stud. G. Walther in dankenswerther Weise unterstützt.

Oelprüfungsabtheilung der Kgl. mechanisch-technischen Versuchsanstalt zu Charlottenburg.

368. Richard Wolffenstein und Eduard Wolffenstein: Ueber den Zusammenhang zwischen chemischer Constitution und physiologischer Wirkung in der Piperidinreihe.

(Eingegangen am 11. Juli 1901.)

In der vorliegenden Arbeit gelangten folgende drei Gruppen von Piperidinderivaten zur Untersuchung:

1. Die am Kohlenstoff alkylirten Verbindungen.
2. Die am Stickstoff alkylirten Verbindungen.
3. Die am Stickstoff acylirten Verbindungen.

Hierbei haben wir, um ein zutreffendes Vergleichsmaterial zu erhalten, am Kohlenstoff wie am Stickstoff dieselben Alkylgruppen eingeführt und bei den Acylderivaten die den Alkylverbindungen analogen Körper untersucht.

Diese verschiedenen Verbindungen waren theilweise noch unbekannt; wir hatten uns bei der Darstellung derselben der werthvollen Hülfe der Herren Wernick, Auerbach, Hohenemser und Marcuse zu erfreuen, in deren Dissertationen die einzelnen Verbindungen chemisch genau beschrieben sind. Die Substanzen gelangten nur in analysenreinem Zustand zur Verwendung.

Die physiologische Wirkung wurde in 177 Fällen geprüft, und zwar wurden 54 Versuche an Kaninchen, 123 an Fröschen vorge-

nommen. Von diesen Einzelversuchen werden wir an dieser Stelle hier nur die dabei für jede der obigen drei Körperklassen gefundenen typischen Haupterscheinungen hervorheben.

Es zeigte sich, dass die am Kohlenstoff wie am Stickstoff alkylirten Verbindungen sich qualitativ einander gleich verhalten, nur in quantitativer Beziehung war ein Wirkungsunterschied vorhanden.

Die allgemeinen bei diesen Verbindungen wahrgenommenen Symptome bestanden bei Fröschen in einer Lähmung des Centralnervensystems und der peripherischen Endigungen der motorischen Nerven. Diese Lähmung auf die peripherischen Nervenendigungen liess sich dadurch nachweisen, dass bei der Reizung eines peripherischen Nerven keine Contraction des zugehörigen Muskels erfolgte.

Bei Warmblütern machte sich zuerst die centrale Lähmung geltend, und wenn man die Thiere sich selber überlässt, gehen sie in Folge der centralen Lähmung durch Erstickung zu Grunde, ohne dass sich eine lähmende Wirkung auf die peripherischen Nerven nachweisen lässt. Leitet man jedoch künstliche Athmung ein, so kann man das Leben für längere Zeit erhalten und dann kommt es ebenso wie bei Fröschen zu einer Lähmung der motorischen Nervenendigungen.

Das äussere Krankheitsbild besteht bei Kaninchen darin, dass Benommenheit und beschleunigte Athmung eintritt und die Thiere unfähig werden, sich zu bewegen. Sie lassen den Kopf schlaff hängen, reagiren nicht auf Reize und im weiteren Stadium der Vergiftung beobachtet man Krämpfe. Der Tod erfolgt gewöhnlich durch Erstickung.

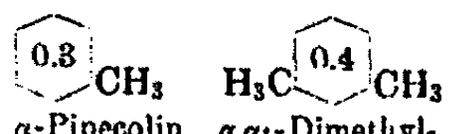
Bei den Acylderivaten gestaltet sich das Vergiftungsbild ganz anders. Hier treten vornehmlich Krämpfe auf, die sich z. B. beim Formylderivat bis zum vollständigen Tetanus steigern.

Alle Verbindungen gelangten, mit Ausnahme des Benzoylpiperidins, in salzsaurer, wässriger Lösung zur Verwendung. Das Benzoylpiperidin, das nicht wasserlöslich zu erhalten war, wurde mit arabischem Gummi emulgirt, verwendet. Die Lösungen wurden 0.5—10-procentig je nach der physiologischen Stärke der einzelnen Verbindungen, gebraucht. Die subcutane Injection geschah bei Kaninchen unter die Rückenhaut, bei Fröschen meistens in den dorsalen Lymphsack.

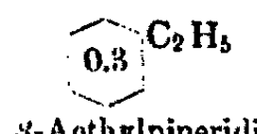
Eine ausführliche Mittheilung über diese Arbeit wird noch an anderer Stelle erscheinen, wir möchten aber schon heute Hrn. Prof. Langgaard, der uns bei der physiologischen Prüfung in jeder Weise unterstützte, den besten Dank sagen.

In der folgenden Uebersicht haben wir sämmtliche zur Untersuchung gelangten Substanzen aufgeführt und die letale Grammmenge wirksamer Substanz pro 1 kg Körpergewicht für Kaninchen in die Formel eingeschrieben.

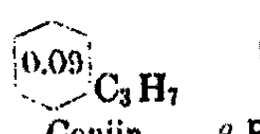
Piperidin

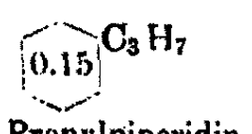

α-Pipecolin

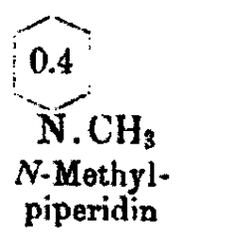
αα₁-Dimethylpiperidin

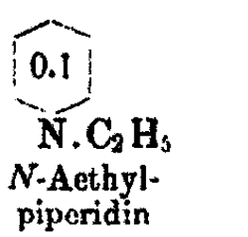

β-Aethylpiperidin (von Ehrlich untersucht) [1]

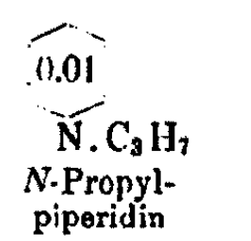
Copellidin

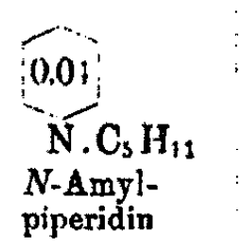

Coniin

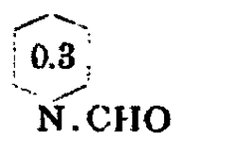

β-Propylpiperidin (von Ehrlich untersucht) [2]

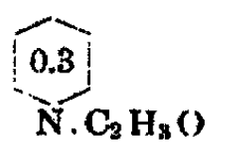

N-Methylpiperidin


N-Aethylpiperidin

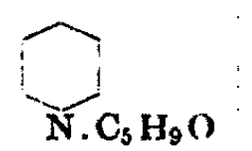

N-Propylpiperidin

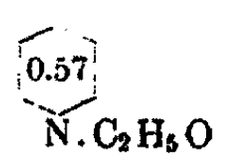

N-Amylpiperidin


N-Formylpiperidin


N-Acetylpiperidin

N-Propionylpiperidin


N-Valerylpiperidin


N-Benzoylpiperidin

0.4 g sind ohne jede Wirkung; 1.1 g erzeugt nur etwas Unruhe. Die geringe physiologische Wirkung des *N*-Valerylpiperidins beruht wahrscheinlich auf mangelnder Resorbirung desselben, da sich das salzsaure Salz in wässriger Lösung dissociirt.

Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule Berlin.
Pharmakologisches Laboratorium der Universität Berlin.

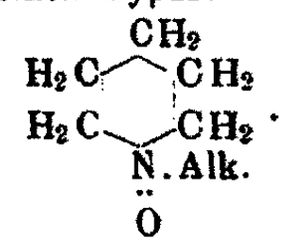
[1] Ehrlich, diese Berichte **31**, 2141 [1898].
[2] Granger-Ehrlich, diese Berichte **30**, 1060 [1897].

369. Martin Auerbach und Richard Wolffenstein: Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf tertiäre Basen.

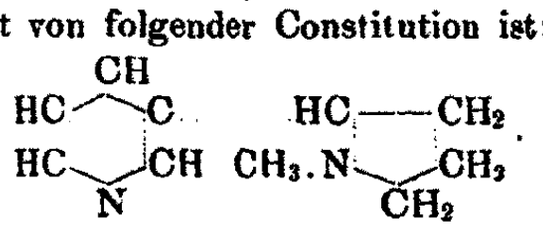
[II. Mittheilung.][1])

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

In einer früheren Mittheilung[2]) berichteten wir, dass tertiäre, alkylirte Piperidinbasen bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd ein Sauerstoffatom aufnehmen, indem sich dieses an den Stickstoff anlagert, wodurch derselbe fünfwerthig wird. So entstehen Piperidinverbindungen vom allgemeinen Typus:

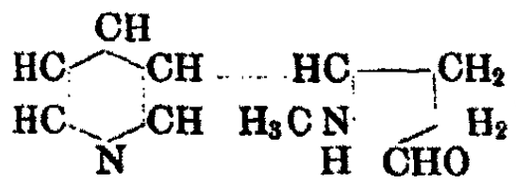


Die Gültigkeit dieser Reaction suchten wir vom Piperidinkern auf den Pyrrolidinkern zu übertragen und wählten dazu das Nicotin, das nach der heute allgemein angenommenen Pinner'schen Formel ein Pyrrolidinderivat von folgender Constitution ist:



Auf den im Nicotin sich befindlichen Pyridinkern brauchte bei der Reaction mit Wasserstoffsuperoxyd keine Rücksicht genommen zu werden, da der Eine von uns[3]) schon besonders nachgewiesen hatte, dass Pyridin durch verdünntes Wasserstoffsuperoxyd nicht verändert wird.

Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$, war schon früher von Pinner und Wolffenstein studirt worden[4]) und dabei als Reactionsproduct eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_{14}N_2O$, »Oxynicotin» genannt, erhalten worden, der Pinner später folgende Formel zuschrieb:



[1]) Vergl. Martin Auerbach: Ueber die Oxydation tertiärer Basen mit Wasserstoffsuperoxyd. Inaug.-Dissertation. Berlin 1900.

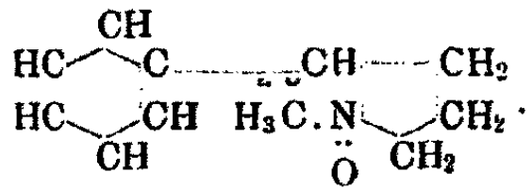
[2]) Diese Berichte 32, 2507 [1899].

[3]) Diese Berichte 25, 2777 [1892].

[4]) Diese Berichte 24, 63 [1891]; 25, 1428 [1892].

[5]) Diese Berichte 28, 460 [1895].

Auf Grund der inzwischen bei den alkylirten Piperidinen gemachten Erfahrungen liess sich aber jetzt annehmen, dass auch bei dem »Oxynicotin« einfach eine Sauerstoffanlagerung am Stickstoff stattgefunden habe, ohne Aufspaltung des Pyrrolidinringes, in folgender Weise:



Und in der That zeigt dieses »Nicotinoxyd«, wie es jetzt genannt werden muss, ganz das Verhalten, das wir von den alkylirten Piperidinoxyden her kannten; besonders auch die leichte Abspaltbarkeit des Sauerstoffatoms durch Einwirkung von schwefliger Säure und sogar schon von salpetriger Säure. Auch liess sich auf keine Weise eine Aldehydgruppe nachweisen.

So schien diese Reaction des Wasserstoffsuperoxyds auf alkylirte Aminbasen von uneingeschränkter Anwendbarkeit, da sie auch von Bamberger und Tschirner[1]) auf die Benzolreihe, von Mamlock und Wolffenstein[2]), sowie Dunstan und Goulding[3]) auf die aliphatische Reihe übertragen war. Um so überraschender war es für uns aber, dass sie vollkommen versagte, als sie auf alkylirte Naphtylamine ausgedehnt werden sollte.

Dieses abweichende Verhalten der Alkylnaphtylamine gegenüber den Alkylanilinen scheint durch dieselben Ursachen bedingt zu werden, infolge welcher allgemein der Uebergang des dreiwerthigen Stickstoffatoms in den fünfwerthigen Zustand bei tertiären Anilinderivaten leichter vor sich geht, als bei den entsprechenden Naphtylaminverbindungen. Dimethylanilin z. B. addirt viel leichter Halogenalkyle als Dimethyl-Naphtylamin; und dementsprechend sind auch die ersteren Verbindungen beständiger als die Naphtylaminalkylhalogenadditionsproducte[4]). In unserem speciellen Falle hier, bei der Wasserstoffsuperoxydeinwirkung, verhindert der schwere, negative Naphtylrest überhaupt völlig das Herantreten von Sauerstoff.

Nicotinoxyd.

Das Nicotinoxyd (30 g) wurde genau nach den Angaben von Pinner und Wolffenstein[5]) aus Nicotin und Wasserstoffsuperoxyd hergestellt, zur Charakterisirung in das Pikrat übergeführt und in Form dieses Salzes analysirt. Schmp. 155—156°.

[1]) Diese Berichte 32, 342 [1899]. [2]) Diese Berichte 33, 159 [1900].
[3]) Journ. Chem. Soc. 69, 839. Proceedings 1899, 59.
[4]) Diese Berichte 11, 638 [1878]; 32, 1406 [1899]; 22, 1306 [1889].
[5]) Diese Berichte 24, 63 [1891].

0.1641 g Sbst.: 0.2475 g CO_2, 0.0492 g H_2O.

$C_{23}H_{20}O_{15}N_8$. Ber. C 41.50, H 3.14.
Gef. » 41.13, » 3.33.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Nicotinoxyd. 2.5 g der Base wurde in Wasser gelöst und unter Zusatz von Baryumchlorid schweflige Säure eingeleitet. Durch die Anwesenheit des Baryumsalzes konnte das Fortschreiten der Reaction direct sichtbar gemacht werden; denn die gebildete Schwefelsäure setzte sich sofort mit dem Chlorbaryum um. Die schweflige Säure rief denn auch sofort, schon in der Kälte, einen reichlichen Niederschlag von Baryumsulfat hervor. Nach Beendigung der Reaction wurde die filtrirte Lösung alkalisch gemacht, mit Aether das gebildete Nicotin extrahirt, dieses in das salzsaure Salz übergeführt und als Pikrat analysirt. Schmp. 218°.

0.1538 g Sbst.: 0.2425 g CO_2, 0.0462 g H_2O.

$C_{22}H_{20}O_{14}N_8$. Ber. C 42.58, H 3.22.
Gef. » 42.99, » 3.33.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Nicotinoxyd. 2 g der Base wurde mit Natriumnitrit und Salzsäure 3 Stunden auf dem Wasserbade auf 100° erhitzt, hierauf das Nicotin wie oben gewonnen und gleichfalls als Pikrat zur Analyse gebracht.

0.1476 g Sbst.: 0.2330 g CO_2, 0.0445 g H_2O.

$C_{22}H_{20}O_{14}N_8$. Ber. C 42.58, H 3.22.
Gef. » 43.02, » 3.34.

Auch beim Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure in eine Lösung der Base verlief die Reaction in der gleichen Weise, nämlich unter Abspaltung von Sauerstoff.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf alkylirte Naphtylamine.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf *α-Dimethylnaphtylamin* [1]: α-Dimethylnaphtylamin (10 g), das uns von den Höchster Farbwerken freundlichst zur Verfügung gestellt worden war, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken, wurde mit etwas mehr als der molekularen Menge 10-procentigen Wasserstoffsuperoxyds (30 g) und der zur Lösung nöthigen Menge Aceton (76 g) angesetzt. Es zeigte sich schon durch den äusserlichen Verlauf der Reaction, dass dieselbe nicht so glatt vor sich ging, wie z. B. bei den Alkylpiperidinen; denn das Wasserstoffsuperoxyd blieb monatelang unzersetzt und musste schliesslich durch Platinschwamm zerstört werden. Bei der Verarbeitung zeigte sich denn auch, dass fast alles Dimethylnaphtylamin unverändert geblieben war. Die Lösung wurde von anorganischen

[1]) Landshoff, diese Berichte 11, 638 [1878]; Hantzsch, diese Berichte 13, 1348 [1880]; Pinnow, diese Berichte 32, 1406 [1899].

Bestandtheilen abfiltrirt, das Aceton durch Destillation übergetrieben und der Rückstand nach Zusatz von Kalilauge mit Aether erschöpft. Die ätherische Lösung wurde über geglühtem Glaubersalz getrocknet und nach Entfernung des Aethers im luftverdünnten Raume destillirt. Bei 139—140° (13 mm Druck) gingen 7.4 g unverändertes α-Dimethylnaphtylamin über.

0.1894 g Sbst.: 0.5838 g CO_2, 0.1366 g H_2O.

$C_{12}H_{13}N$. Ber. C 84.21, H 7.61.
Gef. » 84.07, » 8.01.

Im Kolben blieb ein harziger Rückstand, der, in Wasser unlöslich, in Toluol aufgenommen und nach Abdampfen dieses Lösungsmittels analysirt wurde, behufs Feststellung, ob in ihm etwa das gesuchte Dimethylnaphtylaminoxyd vorliegen könnte.

0.1634 g Sbst.: 0.4829 g CO_2, 0.0953 g H_2O. — 0.1583 g Sbst.: 8.6 ccm N (13°, 749.6 mm).

Gef. C 80.6, H 6.5, N 6.3.

Das Dimethylnaphtylamin hatte also, wie aus der Analyse folgt, Sauerstoff aufgenommen; auf keinen Fall aber befand sich dieser Sauerstoff in der Bindungsform mit dem Stickstoff, wie bei den Alkylpiperidinoxyden; denn aus dem Harz liess sich weder durch Zink und Salzsäure, noch durch schweflige Säure α-Dimethylnaphtylamin wiedergewinnen.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf *β-Dimethylnaphtylamin*[1]): Das β-Dimethylnaphtylamin stellten wir aus β-Naphtylamin und Methyljodid dar. Es zeigte den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt 46°. Siedep. 160—162° (20 mm).

10 g dieser Base wurden mit 20 g zehnprocentigen Wasserstoffsuperoxyds und 115 g Aceton angesetzt. Das Wasserstoffsuperoxyd musste schliesslich nach monatelangem Stehen wie oben durch Platinschwamm zerstört werden. Aus der alkalisch gemachten, von Aceton befreiten Lösung wurde mit Aether ein krystallinisch erstarrender Körper extrahirt, der auf Thon getrocknet und theils durch Umkrystallisiren aus alkoholischer Lösung, theils durch fractionirte Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt wurde. Die Verbindung erwies sich indess nur als unverändertes β-Dimethylnaphtylamin. Schmp. 44—46°.

0.1932 g Sbst.: 0.5943 g CO_2, 0.1320 g H_2O.

$C_{10}H_7N(CH_3)_2$. Ber. C 84.21, H 7.61.
Gef. » 83.90, » 7.65.

[1]) Hantzsch, diese Berichte 13, 2054 [1880]; Bamberger u. Müller, diese Berichte 22, 1306 [1889]; Pinnow, diese Berichte 32, 1406 [1899].

Aus dem in geringer Menge nach der Extraction mit Aether zurückgebliebenen Harz konnte durch Zink und Salzsäure β-Dimethylnaphtylamin nicht regenerirt werden.

Organisches Labor. der Königl. Techn. Hochschule Berlin.

370. R. Wolffenstein und G. Bumcke: Ueber Cellulose.

(Eingegangen am 10. Juli 1901.)

Im Heft 8 dieser Berichte, S. 1434 beschäftigt sich Tollens mit der Hydrocellulose, Oxycellulose und Hydralcellulose, welch Letztere wir vor einiger Zeit [1]) durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Cellulose gewonnen hatten. Diese Hydralcellulose sehen wir als ein Hydrationsproduct der Cellulose, als eine »Hydrocellulose« an, während sie Tollens als ein Oxydationsproduct, als sogenannte »Oxycellulose« betrachtet haben will.

Die Hydrocellulosen sind nun, wie allgemein angenommen wird, und wie Tollens auch zugiebt [2]), »die durch Einwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure von bestimmter Concentration entstehenden Hydrationsproducte der Cellulose«, während die Oxycellulosen aus der Cellulose durch Einwirkung von Schwefelsäure mit Braunstein, von Salzsäure mit Kaliumchlorat u. s. w. entstehen.

Es ist nun von vornherein nicht einzusehen, warum die Säuren für sich allein auf die Cellulose hydrolysirend wirken, in Gegenwart von Oxydationsmitteln, aber ihre hydrolysirende Kraft vollständig verlieren und nun blos oxydirend wirken sollten.

Den Bildungsvorgang der Oxycellulose sucht Tollens in seiner letzten Publication so zu erklären, dass die Oxycellulose, die bisher hergestellt worden ist, noch Cellulose enthält, »diese Cellulose steht »wahrscheinlich in den Oxycellulosen in ätherartiger Verbindung, d. h. »in durch Sauerstoff vermittelnder Verkettung mit den eigentlichen »Oxydationsproducten und hindert die Letzteren an der Auflösung.«

Nach dieser Anschauung muss also bei der Bildung der Oxycellulose ein Condensationsvorgang stattfinden, und die entstandene Oxycellulose müsste mindestens das doppelte Molekulargewicht der Ausgangscellulose haben.

Es wäre demnach zu erwarten, dass die im Molekül grösseren »Oxycellulosen« gegen hydrolysirende Mittel, wie z. B. Säuren mindestens so widerstandsfähig sei sollten, als die ursprüngliche Cellulose; aber in Wirklichkeit lassen sich die »Oxycellulosen« viel leichter hydrolysiren als die Cellulose. So erhielt erst vor einigen Wochen Nastu-

[1]) Diese Berichte 32, 2493 [1899]. [2]) Diese Berichte 34, 1436 [1901].

koff [1]) eine »Oxycellulose«, die durch Einwirkung von ganz verdünnter (5-procentig) Schwefelsäure zu einer sogar schon in Wasser löslichen »Oxycellulose« abgebaut wird.

Im auffallenden Gegensatze zu seiner ersten obigen Erklärung über die Bildungsweise der Oxycellulose führt Tollens am Schlusse derselben Abhandlung im gesperrten Druck an »ob bei der Bildung der Oxycellulose neben der Oxydation auch Hydrolyse eintritt, ist eine weitere Frage«.

Man sieht ohne Weiteres den Widerspruch gegenüber der ersten Definition von Tollens über die Bildung der Oxycellulosen mit dem letzteren Salze; nach der ersten Erklärung soll hierbei ein Condensationsvorgang stattfinden, nach der zweiten hingegen wird eine Hydrolyse in Betracht gezogen. Mit dieser letzteren Erklärung tritt aber Tollens gerade den Anschauungen bei, die wir über die Oxycellulose seiner Zeit entwickelt haben, und es ist dann nicht recht ersichtlich, in welchen Punkten er eigentlich unserer Anschauung widerspricht.

Wir nehmen an, dass durch Oxydationsmittel eine blosse Sauerstoffanlagerung an das Cellulosemolekül *ohne* vorhergehende Aufspaltung des ätherartigen Sauerstoffatoms der Cellulose nicht stattfinden kann. Das Cellulosemolekül ist nämlich dagegen recht widerstandsfähig; und um eine Einwirkung auf dasselbe zu erzielen, bedarf es so starker Reactionsmittel, dass dadurch zugleich an der Bindungsstelle der obigen Sauerstoffatome eine Aufspaltung eintritt. Ausführlich haben wir unsere diesbezüglichen Anschauungen in der früheren Arbeit erwähnt.

Der Name »Oxycellulose« aber, welcher der Anschauung Rechnung trägt, dass Sauerstoff einfach an die Cellulose herantritt, wäre daher aufzugeben, und es erscheint uns folgende Eintheilung für die Cellulose natürlicher und erschöpfender zu sein als diejenige, die Tollens in seiner Arbeit, S. 1436, aufstellt:

A. Cellulosen.
B. Hydratisirte Cellulosen (Hydrocellulosen).
   a) reducirend (Hydralcellulose),
   b) reducirend und mit Carboxylgruppen,
   c) mit Carboxylgruppen (Acidcellulose) und nicht reducirend.
   d) nicht reducirend und Carboxylgruppen (Lactonbildung).

In diese Eintheilung wird man alle Cellulose-Derivate einreihen können, und auch die Hydralcellulose, von der wir zweifellos nachgewiesen haben, dass sie reducirende Gruppen besitzt, ohne gleichzeitig eine Carboxylgruppe zu haben, findet hier ihren naturgemässen Platz, während nach der Tollens'schen Eintheilung (siehe dort) Cellu-

[1]) Diese Berichte 34, 719, [1901].

losen mit reducirenden Gruppen ohne gleichzeitige Gegenwart von Carboxylgruppen ausgeschlossen sind. Bei unserer Hydralcellulose, die aus der Cellulose durch Einwirkung eines so schwachen Reagens, wie es ein z. B. 3-procentiges Wasserstoffsuperoxyd ist, entsteht, findet eben nur eine Hydrolyse ohne gleichzeitige Oxydation statt.

Schliesslich giebt Tollens eine Reihe von Analysenresultaten aus unserer ersten Mittheilung an, auf Grund derer wir entschieden haben sollten, dass die Hydralcellulose durch Wasserzutritt und nicht durch Sauerstoffanlagerung entstanden sein könnte; kurz er behauptet, dass wir zwischen den Formeln $C_{36}H_{62}O_{31}$ und $C_{36}H_{60}O_{31}$, den Entscheid durch die Analyse hätten erbringen wollen. Das ist aber eine irrthümliche Auffassung der Thatsachen, wie uns scheinen will. Wir haben in unserer Arbeit[1]) wiederholt und besonders hervorgehoben, dass »die Analysen nicht die massgebende Entscheidung bringen«, wir haben ferner besonders auf die unter sich nahe stimmenden Zahlen unserer Hydralcellulose mit der Tollens'schen Oxycellulose hingewiesen [2]).

Der von Tollens hervorgehobene Punkt betreffs der analytischen Daten ist von uns also weder übersehen noch falsch gedeutet worden. Die Gründe vielmehr, die uns seinerzeit veranlassten, die Bildung der Hydralcellulose als einen hydrolytischen Vorgang anzunehmen, sind in unserer ersten Mittheilung ausführlich angegeben; und wir wollen hier nur noch hinzufügen, dass jetzt auch Vignon bei der Nitrirung der Cellulose eine vorgängige Hydrolyse dabei nach unserer Anschauung annimmt.

Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule. Berlin.

371. R. Wolffenstein und F. Groll: Ueber jodwasserstoffsaures Hydroxylamin.

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

Gelegentlich der Untersuchung alkylirter Hydroxylamine interessirte und die Darstellung des normalen jodwasserstoffsauren Hydroxylamins.

Ein basisch jodwasserstoffsaures Hydroxylaminsalz $(NH_3O)_3HJ$ wird in der Literatur von Piloty und Ruff[3]) und von Dunstan und Goulding[4]) beschrieben.

---

[1]) Diese Berichte 32, 2497 [1899] 6. Zeile von oben.
[2]) Bumcke, Inaug.-Dissert.: »Ueber Cellulose« [1901], 38, dritte Zeile v. o.
[3]) Piloty und Ruff, diese Berichte 30, 1656 [1897].
[4]) Dunstan und Goulding, Journ. of the Chem. Soc., 1896, 839.

Piloty und Ruff erhielten es gelegentlich einer anderweitigen Untersuchung als Nebenproduct bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf Hydroxylamin.

Dunstan und Goulding, die sich speciell mit den jodwasserstoffsauren Hydroxylaminsalzen beschäftigten, gewannen ausser dem obigen basischen Salz durch Zusammenbringen von Hydroxylamin und Jodwasserstoffsäure noch ein zweites jodwasserstoffsaures Hydroxylaminsalz, von der Zusammensetzung $[NH_3O]_2HJ$.

Die Darstellung des normalen, jodwasserstoffsauren Salzes $NH_2OH.HJ$ wollte indess Dunstan und Goulding auf keine Weise gelingen, weder durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Hydroxylamin in berechneten Verhältnissen, noch durch Umsetzung des schwefelsauren Hydroxylamins mit Baryumjodid.

Die Existenzfähigkeit eines normalen jodwasserstoffsauren Hydroxylaminsalzes schien uns trotzdem nothwendig, und wir konnten auch durch Innehaltung bestimmter Versuchsbedingungen zu demselben gelangen.

Das zu diesen Versuchen nöthige Hydroxylamin wurde nach der von Lobry de Brun angegebenen Methode durch Destillation rein dargestellt; oder es wurde auch seine wässrige Lösung benutzt, die sich durch Umsetzung einer schwefelsauren Hydroxylaminlösung mit Barythydrat bildet.

Zu dem gewünschten normalen jodwasserstoffsauren Hydroxylamin gelangten wir nun in folgender Weise:

2.8 g freies, destillirtes Hydroxylamin wurden in 100 g destillirtem Wasser gelöst, der Hydroxylamingehalt der Lösung durch titrirte Jodlösung noch besonders controllirt und mit der molekularen Menge einer 12.7-procentigen Jodwasserstoffsäure versetzt. Die so erhaltene farblose Lösung wurde im Vacuum auf dem Wasserbade, dessen Temperatur nicht über 25° stieg, bis auf ca. 10 ccm eingeengt. Das Destillat enthielt weder Hydroxylamin noch Jodwasserstoffsäure, während bei Entstehung eines basischen, jodwasserstoffsauren Salzes unverbrauchte Jodwasserstoffsäure hätte überdestilliren müssen. Die bei der Destillation zurückgebliebene Lösung wurde dann weiter auf einem flachen Uhrglase im Luftpumpenexsiccator über Phosphorsäureanhydrid zur völligen Trockne gebracht, wobei sie krystallinisch erstarrte. Dieser Krystallrückstand enthielt seinem Gewicht nach die ganze Menge der ursprünglich angewandten Reagentien, so dass auch hiernach die Bildung des normalen jodwasserstoffsauren Hydroxylamins mit Sicherheit anzunehmen war. Die Analyse bestätigte das.

Der Hydroxylamingehalt wurde durch Titration mit $^1/_{10}$ *N*-Jodlösung bestimmt; die Jodwasserstoffsäure in gewöhnlicher Weise durch Ausfällen der salpetersauren Lösung mit Silbernitrat.

Durch einen Controllversuch überzeugten wir uns noch besonders, dass bei dieser letzteren Bestimmung kein durch eventuelle Reductionseinwirkung des Hydroxylamins entstandenes Silber mit ausfiel. Dieser Controllversuch wurde in der Weise vorgenommen, dass das Hydroxylamin im jodwasserstoffsauren Hydroxylaminsalz durch Erwärmen mit Fehling'scher Lösung erst zerstört wurde, und im Filtrat des hierbei ausgeschiedenen Kupferoxyduls die Jodwasserstoffsäure als Jodsilber bestimmt.

0.3575 g Sbst. wurden in 100 ccm Wasser gelöst und davon je 25 ccm = 0.08937 g Sbst. mit $^1/_{10}$-*n*-Jod titrirt und hierbei I. 11.25, II. 11.25 ccm verbraucht.

Zur Jodwasserstoffsäurebestimmung gaben:

0.08937 g Sbst.: I. 0.1295 g AgJ, II. 0.1300 g AgJ.

$NH_3O.HJ$. Ber. J 78.8, NH_3O 20.5.
Gef. » 78.3, 78.6, » 20.7, 20.7.

Das so erhaltene jodwasserstoffsaure Hydroxylamin krystallisirt in reinem Zustande in farblosen, flachen Nadeln; gewöhnlich erhält man es mit hellgelber Farbe. Beim Erwärmen färbt es sich unter Jodausscheidung dunkel und zersetzt sich bei 83—84° explosionsartig. Das Salz ist ganz ausserordentlich hygroskopisch und zerfliesst sofort an der Luft.

Diese Eigenschaften des jodwasserstoffsauren Hydroxylamins, seine Empfindlichkeit gegen Wärme und seine Hygroscopicität erklären es wohl, dass es bisher nicht isolirt werden konnte.

Aus Methylalkohol, in dem es sehr leicht löslich ist, lässt es sich umkrystallisiren; die verschiedenen hierbei erhaltenen Krystallisationsfractionen zeigten bei der Analyse gleiche Zusammensetzung, ein weiterer Beweis für die Einheitlichkeit des vorliegenden Salzes:

I. Fraction:

0.6404 g Sbst. gelöst in 100 ccm Wasser je 20 ccm davon: 0.12808 g Sbst. mit $^1/_{10}$-*n*-Jod titrirt, verbrauchten I. 15.7, II. 15.7 ccm und ergaben 0.1860 g AgJ.

$NH_3O.HJ$. Ber. J 78.8, NH_3O 20.5.
Gef. » 78.5, » 20.2, 20.2.

II. Fraction:

0.0596 g Sbst. verbrauchten 7.5 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod; 0.0498 g Sbst. ergaben 0.0730 g AgJ.

$NH_3O.HJ$. Ber. J 78.8, NH_3O 20.5.
Gef. » 78.9, » 20.7.

Zum Schluss wollen wir nicht versäumen, bei der Destillation des Hydroxylamins besondere Vorsicht anzuempfehlen, da uns einmal bei dieser Darstellung, nachdem schon alles Hydroxylamin überdestillirt schien, wir auch schon mit dem Erwärmen aufgehört hatten und sogar, der Vorsicht wegen, während des Abkühlens das Vacuum aufrechterhalten hatten, eine sehr starke Explosion erfolgte, welche die

ganze Apparatur, kupfernes Wasserbad, gusseiserne Ringe und Klammern glatt durchschlug, auch sämmtliche Scheiben des Digestoriums, in dem die Arbeit vorgenommen wurde, zerstörte. Das Bemerkenswerthe an dieser Explosion war der Umstand, dass diese nur durch eine ganz geringe Menge des Hydroxylamins hervorgerufen wurde, höchstens durch einige Tropfen. Wir glauben, dass dieselbe dadurch veranlasst wurde, dass die im Fractionskolben noch vorhandenen Hydroxylamindämpfe sich beim Abkühlen condensirten und von der Thermometerkugel auf den noch warmen Boden des Fractionskolbens aufschlugen.

Jedenfalls sollte man bei Hydroxylamindestillationen nur kleinere Mengen der Base in Arbeit nehmen, da sonst bei einer etwaigen Explosion die üblichen Laboratoriumsschutzmassregeln in keiner Weise mehr sichern.

Organ. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule, Berlin.

---

372. W. Hohenemser und R. Wolffenstein: Zur Stereochemie der Piperidinreihe.

[2. Mittheilung.][1])

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

Die optisch activen Verbindungen der Piperidinreihe werden durch den Eintritt einer Alkylgruppe in den Piperidinkern je nach der Eintrittsstelle des Alkylrestes verschiedenartig in ihrem Drehungsvermögen beeinflusst. Wird nämlich die Alkylgruppe am Stickstoff eingefügt, so steigt das molekulare Drehungsvermögen desto mehr, je grösser der Alkylrest ist, — N-Methylconiin $[M]_D = 114.67$; N-Isoamylconiin $[M]_D = 148.02$. Tritt dagegen das Alkyl zum α-Kohlenstoffatom, so schwächt sich das Drehungsvermögen mit dem Grösserwerden der Alkylgruppe ab — α-Methylpiperidin $[M]_D = 36.5$; α-Propylpiperidin $[M]_D = 19.94$.

Nach der eben besprochenen Gesetzmässigkeit sollte also beim Vertauschen der beiden am α-Kohlenstoff- respective am Stickstoff-Atom sitzenden Alkylgruppen eine Veränderung im Drehungsvermögen eintreten; dies ist auch der Fall: α-Propyl-N-methylpiperidin $[M]_D = 114.67$; α-Methyl-N-propylpiperidin $[M]_D = 141.4$.

Am meisten macht sich naturgemäss der Einfluss des dem Stickstoffatom angefügten Alkyls auf das optische Drehungsvermögen geltend beim Uebergang von sekundären Piperidinbasen zu tertiären; bei ihnen vergrössert sich der Ablenkungswinkel immer in ganz

[1]) Diese Berichte 32, 2520 [1899].

ungewöhnlichem Maasse, z. B. beim Uebergang vom Coniin zum N-Methylconiin um das Sechsfache: Coniin $[M]_D = 19.94$; N-Methylconiin $[M]_D = 114.67$.

Im folgenden *experimentellen* Theil sind diese Verhältnisse in Erweiterung unserer früheren Versuche, die sich nur mit dem α-Pipecolin beschäftigten, für das Coniin näher untersucht worden.

Als Ausgangsmaterial diente käufliches Coniin purissimum, wasserhell. Dasselbe zeigte aber einen kleineren Drehungswinkel, als dem in der Litteratur für reines Coniin angegebenen zukommt; es rührt das, wie der Eine von uns schon früher[1]) nachgewiesen hat, von einer geringen Verunreinigung durch Conicein her, das ein ständiger Begleiter des natürlich vorkommenden Coniins zu sein scheint und dessen Anwesenheit im Coniin sich besonders durch eine Verminderung des Drehungsvermögens verräth.

Das für die vorliegende Arbeit erforderliche ganz reine Coniin wurde aus dem käuflichen Präparat durch mehrfaches Hindurchführen durch das *d*-Bitartrat bis zur Constanz des Drehungsvermögens ($[\alpha]_D = 15.7^0$) dargestellt.

Zur Einführung der Alkylreste wurde das Coniin mit $^1/_5$ Ueberschuss über die theoretisch erforderliche Menge der betreffenden Alkylbromide und etwas festem Kali 14 Stunden lang in Bombenröhren auf ca. 170^0 erhitzt. Nach dieser Zeit war in der Regel mit Benzoylchlorid keine sekundäre Base mehr nachweisbar; der Röhreninhalt wurde dann salzsauer gemacht, überschüssiges Alkylbromid durch Ausschütteln mit Aether entfernt, die saure Lösung eingedampft und die alkylirte Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und destillirt.

Wir erhielten auf diese Weise, da wir von einem optisch activen Coniin ausgegangen waren, ohne Weiteres auch die optisch activen Alkylbasen. Um festzustellen, ob das optische Drehungsvermögen durch die verschiedenen Manipulationen bei der Alkylirung nicht heruntergedrückt werde, haben wir eine Reihe von Controllversuchen angestellt[2]); wir haben z. B. einerseits Coniin für sich wie auch Alkylconiin mit festem Kali 14 Stunden lang auf 170^0 erhitzt, andererseits bereits fertig gebildete Alkylconiine ebenfalls 14 Stunden lang bei 170^0 mit weiteren Mengen von Alkylbromid zusammen erwärmt und dann wieder das Drehungsvermögen festgestellt. Bei allen diesen Versuchen wurde niemals eine grössere Drehungsänderung gefunden, als es durch Ablesungsfehler an und für sich bedingt ist.

---

[1]) Diese Berichte **27**, 2614 [1894]; **28**, 203 [1895].

[2]) Genauere Angaben hierüber siehe W. Hohenemser, Inaug.-Diss., Berlin 1901.

Für die erfolgreiche Durchführung unserer Versuche war dieses Resultat — dass bei der Alkylirung das optische Drehungsvermögen der alkylirten Basen nicht beeinträchtigt wurde — sehr wesentlich; denn der andere naheliegende Weg, auf den Drehungswinkel der Alkylconiine nach der Alkylirung durch Combinirung der Basen mit optisch activen Säuren einzuwirken, erwies sich, wenigstens bei der Anwendung der *d*-Weinsäure, als unausführbar, da die weinsauren Salze der Alkylconiine durchaus nicht zum Krystallisiren zu bringen sind, im auffallenden Gegensatz zu dem ausgezeichnet krystallisirenden Coniinbitartrat.

Die folgenden, bisher unbekannten N-Alkylconiinderivate sind farblose, dem Coniin ähnlich riechende Flüssigkeiten von stark basischem Charakter.

N-Aethylconiin: Sdp. 187—188°, 755 mm, $d^{21} = 0.8398$.

0.2715 g Sbst.: 0.6160 g CO_2, 0.2740 g H_2O.

$C_{10}H_{21}N$. Ber. C 77.42, H 13.55.
Gef. » 77.24, » 13.99.

$[\alpha]_D = 75.62°$; $[M]_D = 117.21$.

Schmelzpunkte von Salzen: salzsaures Salz 111°; bromwasserstoffsaures Salz 163°; Platindoppelsalz 110—111°; Golddoppelsalz 85—86°. Quecksilberdoppelsalz und Pikrat sind Oele.

N-Propylconiin: Sdp. 207—208°, 764.3 mm, $d^{18} = 0.8423$.

0.1948 g Sbst.: 0.5542 g CO_2, 0.2418 g H_2O.

$C_{11}H_{23}N$. Ber. C 78.1, H 13.6.
Gef. » 77.6, » 13.7.

$[\alpha]_D = 76.21°$; $[M]_D = 128.80$.

Schmelzpunkte von Salzen: salzsaures Salz 144°; bromwasserstoffsaures Salz 186°; Platindoppelsalz 172—173°; Golddoppelsalz 103—104°; Pikrat 60°. Das Quecksilberdoppelsalz ist ein Oel.

N-Isoamylconiin: Sdp. 238—240°, 773.4 mm, $d^{23,5} = 0.8352$.

0.1525 g Sbst.: 0.4455 g CO_2, 0.1922 g H_2O.

$C_{13}H_{27}N$. Ber. C 79.78, H 13.70.
Gef. » 79.66, » 14.0.

$[\alpha]_D = 75.14$; $[M]_D = 148.02$.

Schmelzpunkte von Salzen: salzsaures Salz zerfliesst an der Luft; bromwasserstoffsaures Salz 132.5°; Platindoppelsalz wurde nur als Oel erhalten; Golddoppelsalz 97—98°; Pikrat 66.5°. Das Quecksilberdoppelsalz ist ein Oel.

Die gefundenen Drehungswerthe der Coniinderivate sind in der folgenden Tabelle im vergleichenden Zusammenhang mit den in unserer ersten Mittheilung schon publicirten der Pipecolinderivate zusammengestellt.

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
α-Methylpiperidin (Pipecolin)	36.9°	36.5°
α-Methyl-*N*-äthylpiperidin	101.06	128.3
α-Methyl-*N*-propylpiperidin	100.34	141.4
α-Methyl-*N*-isoamylpiperidin	88.86	150.1
α-Propylpiperidin (Coniin)	15.7	19.94
α-Propyl-*N*-methylpiperidin	81.33	114.67
α-Propyl-*N*-äthylpiperidin	75.62	117.21
α-Propyl-*N*-propylpiperidin	76.21	128.80
α-Propyl-*N*-Isoamylpiperidin	75.14	148.02

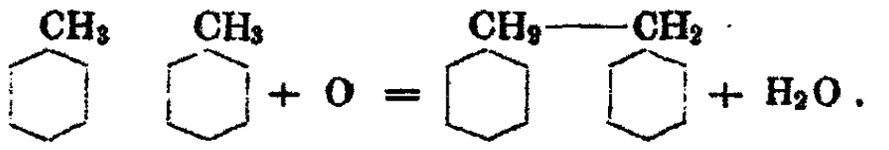
Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule Berlin.

373. P. Kattwinkel und R. Wolffenstein: Ueber Dibenzyldinitrile.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

C. Moritz und R. Wolffenstein[1]) zeigten, dass sich Alkylbenzole durch Kaliumpersulfateinwirkung zu Kohlenwasserstoffen der Dibenzylreihe condensiren lassen, z. B. Toluol zum Dibenzyl:



Falls sich diese Reaction auf die aromatischen Alylcyanide ausdehnen liess, so sollte man hierbei zu den bisher unbekannten Dibenzyldinitrilen gelangen können. Das *p*-Tolunitril, mit dem wir unsere Versuche begannen, lässt sich in der That zum 1.4-Dibenzyldinitril:

condensiren.

Zur Ausführung der Reaction wurde zweckmässig *p*-Tolunitril (25 g) mit einer heissgesättigten und mit Soda neutralisirten Lösung von Kaliumpersulfat (30 g) 5—6 Stunden unter stetem Umrühren auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit war das Kaliumpersulfat verbraucht. Das erkaltete Reactionsgemisch schied den gebildeten Dibenzylkörper, mit noch unverändertem *p*-Tolunitril vermischt, als halb feste Masse auf dem Boden ab. Zur Trennung vom unveränderten Tolunitril (10 g) wurde der ganze

[1]) Diese Berichte **32**, 432 [1899].

Kolbeninhalt mit Aether durchgeschüttelt, wobei das 1.4-Dibenzyldinitril als fester Körper erhalten wurde. Dasselbe wurde zur Entfernung von Kaliumsulfat erst mit warmem Wasser ausgewaschen, dann auf Thon getrocknet und mit siedendem Benzol extrahirt. Ausbeute: 1.5 g. Schmp. 198°.

0.2121 g Sbst.: 0.6416 g CO_2, 0.1031 g H_2O. — 0.1469 g Sbst.: 16.1 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{16}H_{11}N_2$. Ber. C 82.7, H 5.2, N 12.0.
Gef. » 82.5, » 5.4, » 12.3.

Die Molekulargewichtsbestimmung, nach der Siedepunktserhöhungsmethode in Acetonlösung vorgenommen, ergab: 228.7, ber. 232.

Aus diesem 1.4-Dibenzyldinitril (0.8 g) liess sich durch Verseifen mit concentrirter Schwefelsäure die bisher nicht bekannte Dibenzyl-*p*-dicarbonsäure darstellen. Die Verseifung mit Schwefelsäure war beendigt, wenn die Reactionsflüssigkeit beim Uebersättigen mit Soda klar blieb. In diesem Stadium wurde die alkalische Lösung mit Thierkohle aufgekocht, filtrirt und mit Salzsäure ausgefällt. Die Säure war bei 320° noch nicht geschmolzen. Ausbeute: 0.6 g.

0.1716 g Sbst.: 0.4489 g CO_2, 0.0880 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_4$. Ber. C 71.1, H 5.2.
Gef. » 71.3, » 5.7.

Die oben angegebene, verhältnissmässig geringe Ausbeute an Dibenzyldinitril liess vermuthen, dass daneben aus dem *p*-Tolunitril auch Säuren entstanden wären. Diese Säuren mussten sich in dem Aether befinden, mit dem das ursprüngliche Reactionsgemisch zur Abscheidung des Dibenzylkörpers durchgeschüttelt war. Daraus liess sich nun auch durch Sodaextraction eine Säure gewinnen, die sich als die *p*-Cyanbenzoësäure erwies. *p*-Toluylsäure hatte sich, wie wir gleich bemerken wollen, bei der Reaction nicht gebildet.

Die *p*-Cyanbenzoësäure liess sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in glänzenden mikroskopischen Blättchen (1.6 g) rein erhalten. Schmp. 219°.

0.1572 g Sbst.: 0.3784 g CO_2, 0.0575 g H_2O. — 0.2436 g Sbst.: 20.6 ccm N (21°, 752 mm).

$C_8H_5O_2N$. Ber. C 65.3, H 3.4, N 9.5.
Gef. » 65.6, » 3.8, » 9.5.

Eine Molekulargewichtsbestimmung, nach der Siedepunkterhöhungs-Methode in Acetonlösung vorgenommen, ergab: 142.1. Berechnet 147.

Die *p*-Cyanbenzoësäure liess sich, wie zu erwarten, durch Kochen mit wässrigem Kali unter Ammoniakabspaltung in die Terephtalsäure überführen.

0.2067 g Sbst.: 0.4380 g CO_2, 0.0741 g H_2O.

$C_8H_6O_4$. Ber. C 57.8, H 3.6.
Gef. » 57.7, » 4.0.

Erwies sich nach diesem ganzen Verhalten die *p*-Cyanbenzoësäure ihrer Constitution entsprechend, so unterschied sie sich in einem wichtigen Punkte von derjenigen *p*-Cyanbenzoësäure, die Sandmeyer[1]) aus der *p*-Aminobenzoësäure über die Diazoverbindung erhalten hatte. Sandmeyer giebt nämlich von seiner *p*-Cyanbenzoësäure an, dass sie durch Wassereinwirkung — schon beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser — in die Terephtalaminsäure, $COOH.C_6H_4.CO.NH_2$, übergehen soll. Da unsere Säure nun aber gerade durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt wurde, sich auch bei einem besonderen Versuch durch zweistündiges Kochen mit Wasser gänzlich unverändert gezeigt hatte, so stellten wir uns nach der Angabe von Sandmeyer die *p*-Cyanbenzoësäure dar, um die beiden Verbindungen direct vergleichen zu können. Hierbei erhielten wir auch die *p*-Cyanbenzoësäure mit dem von Sandmeyer angegebenen Schmp. 214°. Durch Ausfällen mit Ligroïn aus der ätherischen Lösung und wiederholte Umkrystallisation aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle liess sich aber auch die Sandmeyer'sche Säure auf den Schmp. 219° bringen.

0.1498 g Sbst.: 0.3564 g CO_2, 0.0498 g H_2O. — 0.1562 g Sbst.: 14 ccm N (21°, 734 mm).

$C_8H_5O_2N$. Ber. C 65.3, H 3.4, N 9.5.
Gef. » 64.9, » 3.7, » 10.0.

Terephtalaminsäure, $C_6H_4COOH(1)CO.NH_2(4)$: C 58.2, H 4.2, N 8.5.

Die Identität der nach den beiden Methoden erhaltenen *p*-Cyanbenzoësäuren erwies sich schliesslich auch dadurch, dass der Schmelzpunkt eines Gemenges der beiden Säuren keine Depression erfuhr.

Die Angabe Sandmeyer's, dass *p*-Cyanbenzoësäure schon beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Terephtalaminsäure übergehe, dürfte darauf zurückzuführen sein, dass Sandmeyer von seiner Cyanbenzoësäure nur Stickstoffbestimmungen gemacht hat. Da diese Stickstoffzahlen für Cyanbenzoësäure zu niedrig ausfielen (8.5 pCt. statt 9.5 pCt.), so schloss er daraus auf den Uebergang seiner *p*-Cyanbenzoësäure in die Terephtalaminsäure.

Die Terephtalaminsäure dürfte also nach dem Obigen bis jetzt noch unbekannt sein, was wir hervorheben, da Angaben über ihre Existenz in die bekannteren Lehrbücher übergegangen sind.

Die Untersuchung über die Einwirkung von Kaliumpersulfat auf aromatische und Fettnitrile wird fortgesetzt[2]).

Organ. Laboratorium der königl. techn. Hochschule Berlin.

---

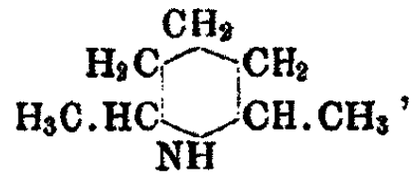
[1]) Diese Berichte 18, 1497 [1885].

[2]) Dieselbe Reaction wird im unterzeichneten Laboratorium auf diesbezügliche Säuren, Phenole und Ketone ausgedehnt. W.

374. Arthur Marcuse und Richard Wolffenstein: Zur Stereochemie der Piperidinreihe II[1]).

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

In unserer ersten Mittheilung berichteten wir über die Darstellung und Eigenschaften des $\alpha\alpha'$-Lupetidins und Isolupetidins,

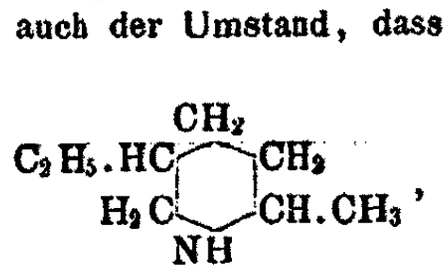


die sich nur stereochemisch von einander unterscheiden. Einen weiteren Ausdruck dieser stereochemischen Verschiedenheit fanden wir in dem abweichenden Affinitätsverhalten der beiden Basen gegen verschiedene Reagentien, so gegen Benzolsulfochlorid und Benzoylchlorid.

Während Lupetidin mit Benzolsulfochlorid nur unter bestimmt gewählten Versuchsbedingungen und auch dann nur in geringem Maasse in Reaction tritt, reagirt Isolupetidin mit Benzolsulfochlorid sehr leicht. Umgekehrt verhält sich auffallenderweise das Benzoylchlorid; hierbei tritt das Isolupetidin viel langsamer in Reaction als das Lupetidin.

Phenylcyanat und Phenylsenföl, die wir auch auf ihr Verhalten gegen die beiden Basen prüften, zeigten keinen Unterschied in dem Reactionsverlauf.

Diese obige Verschiedenheit des Lupetidins und Isolupetidins ist wohl darauf zurückzuführen, dass das Stickstoffatom in diesen Basen je nach der verschiedenen Lagerung der benachbarten Methylgruppen, — Cis- resp. Trans-Stellung — leichter oder schwieriger reagiren kann. Hierfür spricht auch der Umstand, dass das Copellidin resp. Isocopellidin



deren stereochemische Verschiedenheit je auch auf Cis- und Trans-Stellung der Alkylgruppen zurückzuführen ist, eine derartige Verschiedenheit nicht zeigen. Beim Copellidin resp. Isocopellidin wird nämlich das Stickstoffatom nicht in der Weise, wie beim Lupetidin, durch die Alkylgruppen eingeengt, weil nur eine Alkylgruppe benachbart ist, die andere aber sich in β-Stellung befindet.

Lupetidin mit Benzolsulfochlorid.

Salzsaures Lupetidin (1.5 g) wurde in ganz verdünnter Natronlauge mit berechneter Menge Benzolsulfochlorid (1.72 g) längere Zeit

[1]) Diese Berichte 32, 2525 [1899].

geschüttelt, ohne dass eine Reaction eingetreten war; selbst nach zweitägigem Stehen hatte das Benzolsulfochlorid nicht eingewirkt; das unveränderte Lupetidin liess sich mit Aether extrahiren und in Form seines salzsauren Salzes isoliren (1.3 g). Auch bei Aenderung der obigen Reactionsbedingungen, als anstatt der Natronlauge Natriumacetat genommen wurde, reagirte das Benzolsulfochlorid nicht. Schliesslich wurde noch Kalilauge verwendet. Hierbei liess sich eine Einwirkung, wenn auch nur in ganz geringem Umfange, nachweisen.

Aus 2 g salzsaurem Lupetidin und 2.28 g Benzolsulfochlorid wurde 0.1 g Benzolsulfoverbindung gewonnen. Schmp. 50°.

0.086 g Sbst.: 4.4 ccm N (19°, 761 mm).

$C_{13}H_{19}O_2NS$. Ber. N 5.5. Gef. N 5.8.

Isolupetidin mit Benzolsulfochlorid.

Salzsaures Isolupetidin (0.25 g) wurde mit Benzolsulfochlorid (0.28 g) unter Zusatz von Natronlauge geschüttelt. Nach einigen Minuten schied sich die gebildete Benzolsulfoverbindung ab (0.2 g). Schmp. 65°.

0.1647 g Sbst.: 8.2 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{13}H_{19}O_2NS$. Ber. N 5.5. Gef. N 5.7.

Aus salzsaurem Isolupetidin (2 g) mit Benzolsulfochlorid (2.28 g) unter Zusatz von Kalilauge entstand auch sofort die Benzolsulfoverbindung (1.7 g). Schmp. 65°.

0.1824 g Sbst.: 0.4101 g CO_2, 0.1246 g H_2O.

$C_{13}H_{19}O_2NS$. Ber. C 61.67, H. 7.5.
Gef. » 61.29, » 7.58.

Lupetidin mit Benzoylchlorid.

Salzsaures Lupetidin (1.5 g), in Wasser gelöst, wurde mit Benzoylchlorid (1.36 g) und Natronlauge geschüttelt. Das hierbei entstandene Benzoyllupetidin (1.5 g) schied sich sofort ab. Schmp. 111°.

Behufs Analyse wurde es im Exsiccator über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

0.1839 g Sbst.: 10 ccm N (20°, 760 mm). — 0.1616 g Sbst.: 0.4585 g CO_2, 0.1311 g H_2O.

$C_{14}H_{19}ON$. Ber. C. 77.4, H 8.75, N 6.4.
Gef. » 77.37, » 9.0, » 6.2.

Isolupetidin mit Benzoylchlorid.

Salzsaures Isolupetidin (0.5 g) in Wasser gelöst, wurde mit Benzoylchlorid (0.46 g) und Natronlauge geschüttelt. Hierbei schied sich trotz fortgesetztem Schütteln in der Schüttelmaschine in den ersten Stunden Nichts aus; erst später kam die Benzoylverbindung (0.35 g) ölig heraus; sie wurde bei Abkühlung im Eisspind fest und zeigte nach dem Reinigen und Trocknen den Schmelzpunkt von 84° (0.35 g).

0.1498 g Sbst.: 8 ccm N (20°, 764 mm).

$C_{14}H_{19}ON$. Ber. N 6.4. Gef. N 6.1.

Auch bei Variirung der Versuchsbedingungen, es wurde nunmehr Kalilauge statt der zuerst benutzten Natronlauge in Anwendung gebracht, entstand die Verbindung erst am folgenden Tage.

Im Gegensatz zu den vorhergehenden Reactionen war bei der Darstellung der betreffenden Harnstoffe resp. Sulfoharnstoffe mit Phenylcyanat resp. Phenylsenföl ein Reactionsunterschied zwischen den Lupetidin und Isolupetidin nicht wahrnehmbar. Bei der Einwirkung von Phenylcyanat auf Lupetidin erfolgte die Ausscheidung des gebildeten Lupetidinharnstoffes zwar viel rascher, als jene des Isolupetidinharnstoffes, aber dies Verhalten musste bei näherer Prüfung einfach auf die geringere Löslichkeit des gebildeten Lupidinharnstoffs in dem als Verdünnungsmittel verwandten Benzol zurückgeführt werden.

Bei Anwendung von Ligroïn als Verdünnungsmittel, in welchem beide Harnstoffe schwer löslich sind, fielen die beiden Verbindungen auch sofort aus.

Lupetidin mit Phenylcyanat.

Lupetidin (0.75 g) in Benzol gelöst, wurde mit Phenylcyanat (0.78 g) versetzt. Sofort fielen Krystalle aus (1.3 g). Schmp. 147°.

0.1965 g Sbst.: 19.8 ccm N (16°, 757 mm). — 0.1828 g Sbst.· 0.4853 g CO_2, 0.1439 g H_2O.

$C_{14}H_{20}ON_2$. Ber. C 72.4, H 8.6, N 12.0.
Gef. » 72.3, » 8.7, » 11.7.

Es lösten sich bei 15° 0.0237 g Lupetidinharnstoff in 2.7558 g Benzol; was einer Löslichkeit von 0.86 pCt. entspricht.

Isolupetidin mit Phenylcyanat.

Isolupetidin (0.5 g) wurde in Benzol gelöst und mit Phenylcyanat (0.52 g) versetzt. Nach Verdunsten des Benzols krystallisirte der gebildete Harnstoff sofort aus (0.45 g). Schmp. 102°.

0.1574 g Sbst.: 0.4168 g CO_2, 0.1254 g H_2O. — 0.1064 g Sbst.: 11.0 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{14}H_{20}ON_2$. Ber. C 72.4, H 8.6, N 12.0.
Gef. » 72.2, » 8.8, » 11.8.

Eine bei 15° ausgeführte Löslichkeitsbestimmung der reinen Substanz in Benzol ergab eine Löslichkeit von 12.6 pCt.

(0.1020 g Isolupetidinharnstoff lösten sich in 0.8065 g Benzol.)

Lupetidin mit Phenylsenföl.

Lupetidin in Ligroïn gelöst wurde mit Phenylsenföl versetzt. Es schied sich sofort ein Oel ab, welches durch Reiben mit einem scharfkantigen Glasstabe und nach Stehen im Eisschrank fest wurde. Schmp. 83—84°.

0.1556 g Sbst.: 0.3849 g CO_2, 0.1114 g H_2O. — 0.1077 g Sbst.: 10.5 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{14}H_{20}SN_2$. Ber. C 67.7, H 8.0, N 11.2.
Gef. » 67.5, » 7.9, » 11.0.

Isolupetidin mit Phenylsenföl.

Isolupetidin (0.25 g) wurde in Ligroïn gelöst und die berechnete Menge Phenylsenföl (0.3 g) hinzugesetzt. Es entstand sofort ein weisser Niederschlag (0.52 g). Schmp. 112—113°.

0.1082 g Sbst.: 10.7 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{14}H_{20}SN_2$. Ber. N 11.2. Gef. N 11.1.

Copellidin mit Benzolsulfochlorid.

Copellidin Sdp. 162¼° (0.5 g) wurde in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Benzolsulfochlorid (0.69 g) und Natronlauge geschüttelt. Es bildete sich ein schweres Oel, in welchem die betreffende Verbindung vorlag. Nach dem Reinigen wurde dasselbe längere Zeit im Luftpumpenexsiccator über Schwefelsäure getrocknet (0.6 g).

0.2055 g Sbst.: 10 ccm N (18.5°, 764.5 mm).

$C_{14}H_{21}O_2NS$. Ber. N 5.2. Gef. N 5.6.

Isocopellidin mit Benzolsulfochlorid.

Isocopellidin (0.5 g) Sdp. 164—166° wurde in Wasser gelöst und mit Benzolsulfochlorid (0.69 g) und Natronlauge behandelt. Es entstand hierbei ein Oel, welches nach einigen Tagen fest wurde (0.8 g). Schmp. 66°.

0.1441 g Sbst.: 6 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{14}H_{21}O_2NS$. Ber. N 5.2. Gef. N 4.83.

Copellidin mit Benzoylchlorid.

Copellidin (0.5 g), in Wasser gelöst, wurde mit Benzoylchlorid (0.55 g) und Natronlauge geschüttelt. Die hierdurch entstandene ölige Verbindung wurde gereinigt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet (0.8 g).

0.1743 g Sbst.: 8.2 ccm N (18°, 768 mm).

$C_{15}H_{21}ON$. Ber. N 5.3. Gef. N 6.0.

Isocopellidin mit Benzoylchlorid.

Isocopellidin (0.5 g) wurde in Wasser gelöst und mit Benzoylchlorid (0.55 g) und Natronlauge geschüttelt. Es entstand ein Oel, welches gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet wurde (0.9 g).

0.2003 g Sbst.: 11.2 ccm N (18°, 768 mm).

$C_{15}H_{21}ON$. Ber. N 6.0. Gef. N 6.4.

Isocopellidin mit Phenylcyanat.

Isocopellidin (0.5 g), in Benzol gelöst, wurde mit Phenylcyanat (0.46 g) versetzt. Nach einigen Tagen krystallisirte auf Zusatz von Ligroïn die Verbindung aus (0.65 g). Schmp. 232—233°.

0.0992 g Sbst.: 0.2662 g CO_2.

$C_{15}H_{22}ON_2$. Ber. C 73.17. Wasserbestimmung
Gef. » 73.18. ging verloren.

Copellidin mit Phenylcyanat.

d-Copellidin (0.5 g) $[\alpha]_D = +34°28'$ Sdp. 161³/₄ wurde in Benzol gelöst und die berechnete Menge Phenylcyanat (0.46 g) hinzugesetzt. Nach einigen Tagen fiel ein weisser Körper aus (0.75 g). Schmp. 97—98°.

Beim Umkrystallisiren aus Benzol blieb ein kleiner Theil ungelöst, der einen Schmp. von 233° zeigte. Dies ist der Schmelzpunkt von Isocopellidinphenylcyanat. Wahrscheinlich hatte sich also eine kleine Menge in die Isoverbindung umgewandelt. Mit Isocopellidinphenylcyanat gemischt, zeigte der Schmelzpunkt keine Depression. Nach Zusatz von Ligroïn krystallisirte die Verbindung aus der Benzollösung. Schmp. 97—98°.

0.1407 g Sbst.: 0.3783 g CO_2, 0.1085 g H_2O.

$C_{15}H_{22}ON_2$. Ber. C 73.17, H 8.94.
Gef. » 73.31, » 8.56.

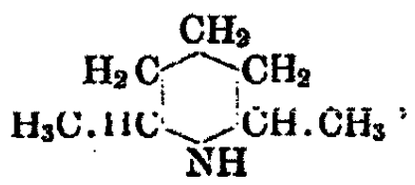
Organisches Laborat. der Königl. Technischen Hochschule Berlin.

---

375. Arthur Marcuse und Richard Wolffenstein: Zur Kenntniss des Wasserstoffsuperoxyds.

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

Beim Versetzen einer 3-procentigen Wasserstoffsuperoxydlösung mit $\alpha\alpha'$-Lupetidin[1]):



entsteht eine geringe Krystallabscheidung, die sich indess bei längerem Stehen wieder auflöst.

Zu ungleich besserer Ausbeute an diesen Krystallen gelangt man aber bei Verwendung von concentrirtem Wasserstoffsuperoxyd.

Lupetidin (2.5 g) wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 30-procentigem, reinem Wasserstoffsuperoxyd (1.25 g) vermischt. Der so erhaltene dichte Krystallbrei wird abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, sodann getrocknet und aus Aether umkrystallisirt. Schmp. 69—70°. Die einfache Entstehungsart dieser Substanz liess eine blosse Zusammenlagerung von Wasserstoffsuperoxyd mit Lupetidin vermuthen, und demgemäss erstreckte sich die Analyse auf die Bestimmung dieser beiden Componenten. Zur Analyse wurde die Substanz im Exsiccator getrocknet.

[1]) Siehe vorstehende Abhandlung.

Das Wasserstoffsuperoxyd in dieser Verbindung wurde mit $^1/_{10}$-Normal-Kaliumpermanganat titrirt.

0.0976 g Sbst. verbrauchten 7.2 ccm $^1/_{10}$-$KMnO_4$-Lösung. — 0.0955 g Sbst. verbrauchten 7.4 ccm $^1/_{10}$-$KMnO_4$-Lösung. — 0.1935 g Sbst. verbrauchten 14.7 ccm $^1/_{10}$-$KMnO_4$-Lösung.

Das in der obigen, auf Wasserstoffsuperoxyd titrirten Lösung, vorhandene Lupetidin wurde nach Versetzen mit Alkali übergetrieben und mit $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure bestimmt.

0.1935 g Sbst. verbrauchten 15 ccm $^1/_{10}$-Normal-H_2SO_4.

Aus dieser schwefelsauren Lösung wurde das darin vorhandene Lupetidin in das salzsaure Salz übergeführt, welches im Schmelzpunkt und in der Analyse sich auch mit dem von uns schon früher beschriebenen[1]) Chlorhydrat identisch erwies.

0.1827 g Sbst.: 0.3793 g CO_2, 0.1822 g H_2O.

$C_7H_{16}NCl$. Ber. C 56.2, H 10.7.
Gef. » 56.6, » 11.0.

Daraus folgt also für die Zusammensetzung der vorliegenden Krystalle das folgende Molekularverhältniss:

$$H_2O_2,\ 2\,C_7H_{15}N.$$

$C_{14}H_{32}O_2N_2$. Ber. H_2O_2 13.1, $C_{14}H_{30}N_2$ 86.9.
Gef. » 12.5. 13.1, 12.9, » 86.8.

Zur Bildungsweise der vorliegenden Substanz sei besonders hervorgehoben, dass dieselbe immer entsteht, ganz gleichgiltig, in welchem Mengenverhältniss die beiden Componenten zusammengebracht werden; stets verband sich 1 Mol.-Gew. Wasserstoffsuperoxyd mit 2 Mol.-Gew. der Base. Offenbar reagirt also hier das Wasserstoffsuperoxyd als zweibasische Säure und die vorliegende Verbindung stellt das Lupetidinsalz des Wasserstoffsuperoxyds vor.

Das von Melikoff und Pissarjewski[2]) beschriebene Ammoniumhyperoxyd $(NH_4)_2O_2.H_2O_2$, das indess nur bei niedriger Temperatur, unter -20^0 beständig ist, dürfte demnach als die einfachste derartige Ammoniumsalzverbindung des Wasserstoffsuperoxyds aufzufassen sein.

Dass Wasserstoffsuperoxyd als eine Säure zu betrachten ist, wurde von dem Einen[3]) von uns schon vor mehreren Jahren experimentell bewiesen, indem bei der Destillation einer alkalisirten Wasserstoffsuperoxydlösung reines Wasserstoffsuperoxyd überdestillirte, welches aber wiederum saure Reaction zeigte, sodass, wie damals angeführt wurde, »an der sauren Natur des Wasserstoffsuperoxyds nicht mehr zu zweifeln ist.«

---

[1]) Diese Berichte 32, 2528 [1899].
[2]) Diese Berichte 31, 446 [1898]. [3]) Diese Berichte 27, 3311 [1894].

Diese Literaturstelle scheint Bredig übersehen zu haben, denn er giebt neuerdings in einer Abhandlung über »das Wasserstoffsuperoxyd als Säure« [1]) eine Reihe von physikalisch-chemischen Versuchen an, um »den bisher noch fehlenden exacten Beweis zu erbringen, dass das Wasserstoffsuperoxyd als Säure fungirt.«

Von dieser sauren Natur des Wasserstoffsuperoxyds kann man sich übrigens auch durch das seit etwa einem Jahre von Merck in den Handel gebrachte chemisch reine Wasserstoffsuperoxyd (30-procentig) überzeugen. Dieses reagirt sauer. Diese saure Reaction rührt aber nur vom Wasserstoffsuperoxyd her, denn bei Zerstörung desselben durch ein indifferentes Mittel, wie z. B. Platinschwamm, bleibt eine neutrale Flüssigkeit zurück.

Organ. Laborat. der Königlich Technischen Hochschule Berlin.

---

376. A. Meusser: Ueber Kobalt- und Nickel-Jodat. Studien über die Löslichkeit der Salze. VIII.

[Mittheilung aus der physikalisch-technischen Reichsanstalt.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 10. Juni 1901 vom Verfasser.)

Ueber das Kobalt- und Nickel-Jodat ist schon wiederholt gearbeitet worden, jedoch sind die Untersuchungsergebnisse der verschiedenen Forscher hinsichtlich der Hydratzustände sehr von einander abweichende. Eine Revision dieser Angaben schien daher erwünscht.

In der vorliegenden Mittheilung berichte ich über Untersuchungen, welche die verschiedenen Salzmodificationen durch die Feststellung ihrer Löslichkeit kennzeichnen sollen.

I. Kobaltjodat.

Das Kobaltjodat hat im Jahre 1838 Rammelsberg[2]) zuerst dargestellt. Er erhielt ein Salz mit 1 oder 1½ Molekülen Krystallwasser in violettrothen Krusten und stellte fest, dass sich ein Theil davon in 90 Theilen siedenden und in 148 Theilen kalten Wassers löst.

Clarke[3]) liess seinen Schüler Fullerton weitere Untersuchungen anstellen; dieser bestätigte die Beobachtung Rammelsbergs und

---

[1]) Zeitschr. für Elektrochem. 1901, 422.

[2]) Pogg. Annalen 44, 562.

[3]) The Americ. Journ. of Science and Arts by Sillim. [3] 14 280.

fand angeblich noch ein zweites Hydrat mit 6 Molekülen Krystallwasser.

Schliesslich studirte noch Ditte[1]) dieses Salz und fand Modificationen mit 5, 4, 3, 2 Molekülen und eine solche ohne Krystallwasser.

Ich hielt mich zuerst genau an die gegebenen Vorschriften, wodurch es mir gelang, Dihydrat, Tetrahydrat und wasserfreies Salz zu isoliren, dagegen konnte ich ein Hexa-, Penta- und Trihydrat nicht gewinnen, sondern erhielt immer statt deren das Tetra- resp. Dihydrat. Die Angaben Dittes und Clarke's über die genannten Hydrate erscheinen demnach unsicher.

Das Hexahydrat hat Clarke beim langsamen Verdunsten einer Lösung von Kobaltcarbonat in Jodsäure in Form länglicher rother Krystalle erhalten. Es wäre ja, sagt er, in seiner Abhandlung, auch merkwürdig, wenn dieses normale Salz nicht entstände, da doch Chlorate, Bromate, Nitrate, Sulfate u. s. w. normal mit 6 Molekülen Wasser krystallisiren. Dem gegenüber ist zu betonen, dass die Metalljodate häufig weniger Krystallwasser enthalten als die entsprechenden Chlorate oder Nitrate. Ich erhielt bei dieser Darstellungsweise auch längliche rothe Krystalle, aber die Analyse stimmte immer nur auf das Tetrahydrat. Clarke hat nach seinen Angaben 4 Moleküle Wasser nur direct bestimmen können, während die letzten beiden nicht ohne Zersetzung des Salzes ausgetrieben werden konnten.

Zur Analyse wurden die Salze zerrieben und im Exsiccator vorsichtig getrocknet; in einer abgewogenen Menge von ca. 1 g wurde Co durch Glühen des Salzes im Wasserstoffstrom bestimmt. Es ist zu beachten, dass man anfänglich wenig, später stärker glüht. Der Gehalt an JO_3[2]) wurde in der Weise ermittelt, dass ca. 0.06—0.1 g des Salzes in verdünnter Schwefelsäure gelöst und nach Zusatz von 1 g Jodkalium und ca. 300 ccm Wasser das ausgeschiedene Jod durch $^1/_{20}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung titrirt wurde. Stärkelösung diente als Indicator. Die Wasserbestimmung lässt sich schwierig direct ausführen, da das Wasser auch jenseits 100^0 nur sehr langsam entweicht und das Salz schon bei ca. 180^0 sich unter Jod- und Sauerstoffabgabe langsam zersetzt. Die Werthe für den Wassergehalt sind daher indirect ermittelt worden.

Das Tetrahydrat, $Co(JO_3)_2 + 4\,H_2O$, krystallisirt aus

1) einer Lösung von frisch gefälltem Kobaltcarbonat in Jodsäurelösung,

2) einer Mischung wässriger Lösungen von Natriumjodat und Kobaltnitrat,

---

[1]) Ditte, Annale de Chimie et de Physique, Paris 6. serie 21, 145.

[2]) Rammelsberg, Zeitschr. für analyt. Chemie 8, 456.

3) ca. fünfprocentigen Lösungen von Jodsäure und Kobaltnitrat, im Aequivalentverhältniss gemischt, bei Temperaturen von 0—20°.

Es erscheint meist in Krusten, bestehend aus sechsseitigen Tafeln, die auf den Flächen Längsstriche tragen.

$Co(JO_3)_2 + 4H_2O$. Ber. Co 12.29, JO_3 72.72, H_2O 14.99.

Gef. Co 12.33, 12.34, 12.45, 12.23, JO_3 72.59, 73.06, 72.52, 72.45, H_2O 14.94, 15.04, 14.93, 14.91.

Das Dihydrat, $Co(JO_3)_2 + 2H_2O$, hat Rammelsberg[1]) vermuthlich, wenn auch nicht in reinem Zustande, in Händen gehabt. Als er Kobaltcarbonat in Jodsäure löste und die filtrirte Lösung bei 30° eindampfte, erhielt er das Salz in violettrothen Krusten. Bei dieser Art der Darstellung entsteht, wenn die Lösung sauer und sehr concentrirt ist, neben dem Dihydrat etwas wasserfreies Salz. Der von ihm beobachtete Gehalt an 1 oder 1½ Mol. Wasser würde hierdurch seine Erklärung finden.

Bequemer und reiner erhält man das eben besprochene Dihydrat, wenn man jodsaures Alkali und Kobaltnitrat oder Kobaltnitrat und Jodsäure im Verhältniss ihrer Aeqivalentgewichte in der zehnfachen Wassermenge löst und die Mischungen bei 30° krystallisiren lässt. Das Tetrahydrat geht, in Berührung mit Wasser tagelang bei 30° digerirt, in dieselbe Modification über. Diesen Uebergang beobachtete Ditte als wesentlich schneller verlaufend bei einer Temperatur von 70°. Nach wochenlangem Stehen tritt er auch bei 18° und niedrigerer Temperatur ein. Die rothen Krystalle des Tetrahydrates lassen sich von den mattlila gefärbten des Dihydrates mikroskopisch leicht unterscheiden. Das Letztere bildet, wie die späteren Versuche ergeben haben, bis 68° die stabilste Form.

$Co(JO_3)_2 + 2H_2O$. Ber. Co 13.29, JO_3 78.61, H_2O 8.10.

Gef. » 13.40, 13.45, » 78.75, » 8.11.

Das blauviolette, wasserfreie Salz $Co(JO_3)_2$ hat Ditte[2]) zuerst dargestellt und zwar dadurch, dass er Kobaltnitrat und jodsaures Alkali bei Gegenwart von freier Salpetersäure längere Zeit in wässriger Lösung bei 80—90° hielt. Diese Möglichkeit der Darstellung wurde durch meine Versuche bestätigt. Andererseits entsteht aber dieselbe Modification, wenn man jodsaures Alkali und Kobaltnitrat im Einschlussrohr 2—3 Stunden lang auf 120° erhitzt, ferner dadurch, dass höchst concentrirte Lösungen von Kobaltnitrat und Jodsäure bei gewöhnlicher Temperatur zusammen gegeben werden. Dabei fällt sofort ein flockiger, hellrosa gefärbter hydratischer Niederschlag, dessen Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte. Sehr bald, besonders beim Reiben mit dem Glasstabe, geht die Fällung in das blauviolette wasserfreie Kobaltjodat über. Es besteht aus mikrosko-

[1]) loc. cit. [2]) loc. cit.

pisch feinen Nädelchen. Beim Erhitzen im Röhrchen färbt es sich dunkelblau und wird beim Erkalten wieder heller. Schon etwas unterhalb 200° zersetzt es sich unter Abgabe von Jod und Sauerstoff. Es kann ferner aus den übrigen Hydraten durch Erhitzen auf 165° gewonnen werden, wobei nach längerer Zeit sämmtliches Wasser abgegeben wird und Pseudomorphosen der Ausgangsstoffe zurückbleiben. Erhitzt man unzerriebene Krystalle des Tetrahydrats bei Gegenwart von etwa vierzigprozentiger Salpetersäure, so zerfallen dieselben unter Zerstäubung in das wasserfreie Salz.

$Co(JO_3)_2$. Ber. Co 14.45, JO_3 85.55.
Gef. » 14.43, 14.34, 14.57, » 85.61, 85.84, 85.58.

Löslichkeit von Kobaltjodat in Wasser.

Das Kobaltjodat gehört zu den Salzen, welche sich mit ihrer Lösung nur sehr langsam ins Gleichgewicht setzen. Die Bestimmung der Löslichkeit erfordert daher einen grossen Zeitaufwand und viele orientirende Versuche, ohne welche man den grössten Irrthümern ausgesetzt sein würde. Für die drei genannten Salzformen wurde die Löslichkeit in Wasser mit folgendem Ergebniss bestimmt. Die Werthe entsprechen der erreichten Sättigung

Dauer des Schüttelns in Stunden	t°	Prozentgehalt der Lösung an $Co(JO_3)_2$	Mole wasserfreies Salz auf 100 Mole Wasser
	Tetrahydrat $Co(JO_3)_2 + 4\,H_2O$.		
42	0°	0.54	0.028
42	18	0.83	0.038
2	30	1.03	0.046
1	50	1.46	0.065
10 Minuten	60	1.86	0.084
6 »	65	2.17	0.098
	Dihydrat $Co(JO_3)_2 + 2\,H_2O$.		
42	0	0.32	0.014
42	18	0.45	0.020
28	30	0.52	0.023
28	50	0.67	0.030
5	75	0.84	0.038
5	100	1.02	0.045
	Anhydrid $Co(JO_3)_2$.		
48	18	1.03	0.046
42	30	0.89	0.040
5	50	0.85	0.036
5	75	0.75	0.033
5	100	0.69	0.031

Das Kobaltjodat muss in allen seinen Modificationen als schwerlöslich bezeichnet werden; damit die Unterschiede hervortreten, muss man bei der graphischen Darstellung einen empfindlichen Maassstab wählen.

Löslichkeit von Kobaltjodat.

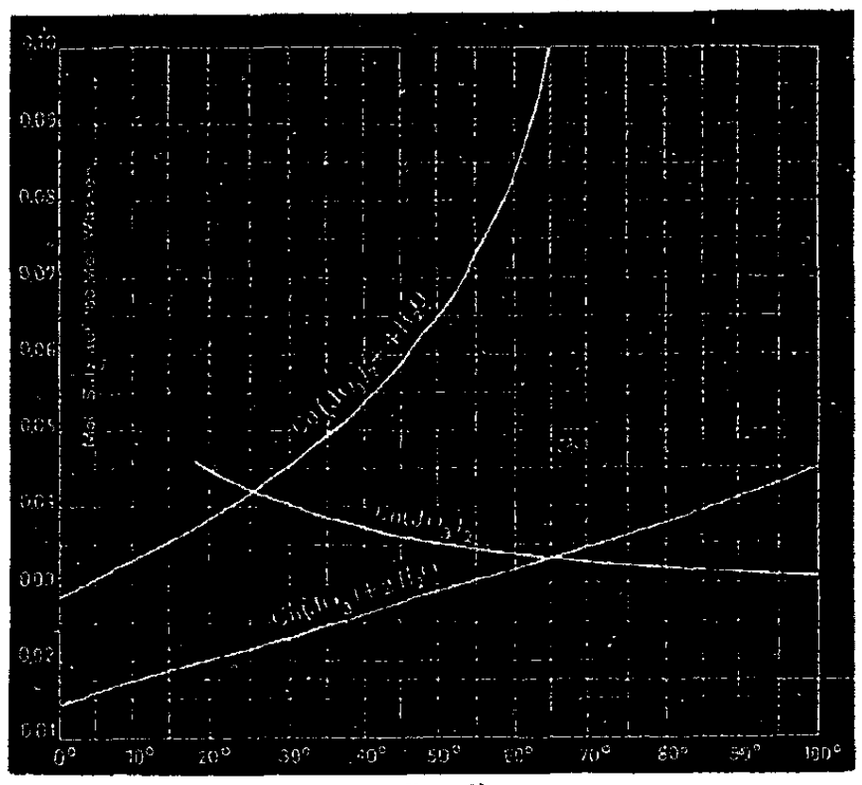


Fig. I.

Die beigefügte Kurventafel enthält drei Löslichkeitskurven, eine relativ steile, aufwärts gekrümmte für das Tetrahydrat, eine weniger steile, fast geradlinig verlaufende für das Dihydrat und eine nach abwärts gehende für das Anhydrid. Wie bei anderen Salzen findet man also auch hier, dass der wasserreicheren Salzform bei wachsender Temperatur die grössere Löslichkeit zukommt.

Das Tetrahydrat ist von 24° ab am leichtesten löslich und bildet die labilste Modification. Seine Kurve wird bei dieser Temperatur aber von derjenigen des wasserfreien Kobaltjodates geschnitten, welches unterhalb dieser Temperatur noch leichter löslich ist; doch konnte ich diese Eigenschaft nur bis 18° nach rückwärts quantitativ verfolgen. Es ist nämlich nothwendig, dass man zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes tagelang schüttelt; doch bevor ein solcher eintritt, scheidet sich aus übersättigter Lösung bereits das Tetrahydrat als Bodenkörper aus. Bei 0° lässt sich keine gesättigte Lösung des Anhydrids mehr herstellen. Der Versuch führte zu folgenden Werthen:

Bodenkörper	Dauer des Schüttelns in Stunden	Prozentgehalt der Lösung an wasserfreiem Salz
$Co(JO_3)_2$	1½	0.25
	2	0.50
	3	0.64
	72	0.76
	84	0.82
zum geringeren	120	0.81
» grössten Theil in $Co(JO_3)_2 + 4\,H_2O$ übergegangen	192	0.56

Die Löslichkeit des wasserfreien Salzes nimmt mit steigender Temperatur langsam ab, die Schnelligkeit, mit welcher die Sättigung erreicht wird, wächst mit der Temperatur in beschleunigter Weise. In dieser Hinsicht verhält sich das Tetrahydrat ähnlich. Damit Gleichgewicht eintritt, muss dieses Salz bei 0° 42 Stunden, bei 65° nur ca. 6 Minuten mit Wasser geschüttelt werden. Bei dem Abkühlen einer solchen Lösung auf 0° krystallisirt das Tetrahydrat wieder heraus, beim langsamen Abkühlenlassen Dihydrat.

Dieser Modification kommt eine eigene Löslichkeit zu, die sich durch das ganze Beobachtungsgebiet von 0—100° erstreckt; es ist bis 63° das stabilste Salz, darüber hinaus jedoch noch so beständig, dass seine Löslichkeit mit Leichtigkeit bis 100° verfolgt werden kann. Obwohl demnach jenseits 63° die gesättigte Lösung des Dihydrats in Bezug auf das wasserfreie Salz übersättigt ist, findet eine Abscheidung dieser Form nur sehr träge statt.

Bei der relativ grossen Verschiedenheit der Löslichkeit der erwähnten Salzformen ist es keineswegs ausgeschlossen, dass noch Zwischenformen existiren; es scheint aber, dass von allen möglichen Modificationen die drei beschriebenen Salzformen die beständigsten sind.

II. Nickeljodat.

Rammelsberg[1]), der Entdecker des Nickeljodats, giebt an, ein Monohydrat dadurch erhalten zu haben, dass er frisch gefälltes Nickelhydroxyd mit Jodsäure oder Nickelsulfat mit Natriumjodat in wässriger Lösung zusammenbrachte und eindampfte. Wenn er den Rückstand mit Wasser auszog, so blieb das Monohydrat in Form eines hellgrünen Pulvers zurück. Clarke[2]) erhielt dieses Salz nicht, dagegen wie bei dem Kobaltjodat ein Hexahydrat. Ditte[3]) isolirte beim Eindunsten von Nickelnitrat und Jodalkali bei gewöhnlicher Temperatur ein Trihydrat in Gestalt grüner, durchscheinender, prismatischer Krystalle mit gestrichelter Oberfläche. Doch wurde letzteres Hydrat nicht immer, sondern nur oft erhalten.

Obgleich ich auch hier die gegebenen Vorschriften innehielt und die Versuche häufig wiederholte, ist es mir nicht gelungen, auch nur ein einziges dieser Hydrate darzustellen.

Bei Befolgung der von Rammelsberg gegebenen Vorschrift wurde Dihydrat gewonnen. Dasselbe entstand auch, wenn ich nach Dittes Angaben arbeitete, bei Temperaturen über 20°, bei niederen dagegen krystallisirte das Tetrahydrat.

[1]) loc. cit. [2]) loc. cit. [3]) loc. cit.

Ich fand eine wasserfreie Form, zwei Dihydrate und ein Tetrahydrat vom Nickeljodat auf.

Die analytischen Daten wurden nach den beim Kobaltjodat beschriebenen Methoden gewonnen.

Das Tetrahydrat, $Ni(JO_3)_2 + 4H_2O$, bildete sich, wenn Natriumjodat und Nickelnitrat oder Nickelnitrat und Jodsäure in verdünnten Lösungen und äquivalenten Verhältnissen gemischt und bei 0—10° zur Krystallisation hingestellt wurden. Es ist ein grünes Salz, dessen Einzelkrystalle als Prismen mit sechsseitigen Flächen und abgestumpften Ecken und Kanten auftreten. Der Habitus ist derjenige des entsprechenden Kobaltsalzes. Aus diesem Salze gelang es nicht, das Wasser durch Erhitzen auszutreiben, da es schon unter 100° langsam neben Wasser, Jod und Sauerstoff abgiebt. Der Wassergehalt ist daher indirect bestimmt worden.

$Ni(JO_3)_2 + 4H_2O$.

Ber. Ni 12.19, JO_3 72.84, H_2O 14.97.
Gef. » 12.14, 12.11, 12.14, » 72.43, 72.40, » 14.92, 14.91.

Das α-Dihydrat, $Ni(JO_3)_2 + 2H_2O$.

Aus einer Mischung von Nickelnitrat und Jodsäurelösung lässt sich das α-Dihydrat mit Leichtigkeit erhalten, wenn man die Temperatur von 25—30° für die Krystallisation innehält. Es scheidet sich zuerst, eine Bestätigung der Ostwald'schen Regel, ein sehr labiles Hydrat ab, das blumenkohlartige, sehr voluminöse Massen bildet, die aber nach einigen Tagen vollständig in eine Modification von strahlig krystallinischer Structur übergehen. Die Krystalle sind grün und sitzen in Krusten an den Gefässwänden.

$Ni(JO_3)_2 + 2H_2O$.

Ber. Ni 13.16, JO_3 78.74, H_2O 8.10.
Gef. » 13.16, 13.14, 13.20. » 78.42, 79.02, 78.55, » 8.06, 8.16, 8.08.

Das β-Dihydrat, $Ni(JO_3)_2 + 2H_2O$.

Als die eben besprochene Modification mit Wasser von 50° etwa eine halbe Stunde in Berührung geblieben war, zeigte sich die Concentration der Lösung nur etwa halb so gross wie vorher, eine Andeutung dafür, dass ein neuer Bodenkörper entstanden war. Die Analyse wies aber darauf hin, dass derselbe ebenfalls ein Dihydrat sei. Um den Wassergehalt ganz sicher zu stellen, filtrirte ich den Bodenkörper nach 34 Stunden langer Digestion bei 50° ab, wusch

ihn mit Wasser von dieser Temperatur und trocknete ihn bei derselben. Der Wassergehalt lässt sich hier ebensowenig aus dem beim Erhitzen entstehenden Verlust bestimmen, wie bei den früher erwähnten Hydraten, da zugleich nachweisbare Mengen von Jod auftreten. Ich verfuhr daher folgendermaassen. Eine abgewogene Menge wurde mit Hülfe eines Porzellanschiffchens in ein Verbrennungsrohr eingeführt, dessen Länge so bemessen war, dass noch Platz für eine Silberspirale übrig blieb. Dann wurde vorsichtig erhitzt und das abgegebene Wasser mit Hülfe eines Luftstromes in ein gewogenes Chlorcalciumrohr übergeführt.

1.0764 g Sbst.: 0.0878 g H_2O.

$Ni(JO_3)_2 + 2H_2O$. Ber. H_2O 8.10. Gef. H_2O 8.16.

Diese Form des Dihydrats ist häufig der mit α bezeichneten in vereinzelten Krystallen beigemengt; sie entsteht direct, sobald man die Lösungen der Ausgangsmaterialien bei 50—70° zusammengiebt. Die Krystalle sind denjenigen des Tetrahydrates ähnlich, und bilden kurze Prismen mit glänzenden Flächen.

Das Dihydrat des Nickeljodats tritt demnach in zwei isomeren, der Löslichkeit nach scharf von einander verschiedenen Formen auf. Krystallographisch bedürfen sie noch der näheren Definition.

Das wasserfreie Nickeljodat, $Ni(JO_3)_2$,

gewinnt man am leichtesten durch Erhitzen von Nickelnitrat und Jodsäure in 10 Theilen 40-procentiger Salpetersäure. Man erhält dann zuerst eine Mischung einer wasserhaltigen und wasserfreien Substanz. Indessen geht jene vollständig in diese über, sobald die Wasserbadtemperatur während einiger Stunden eingewirkt hat. Die Umwandlung wird befördert durch öfteres Umrühren mit einem Glasstabe. Das Salz bildet mikroskopisch kleine Nadeln, die im durchfallenden Lichte farblos, als Pulver gelb gefärbt erscheinen, während die Hydrate grün sind. Etwas grössere, in Krusten zusammenhängende Krystalle kann man durch Erhitzen von Nickelnitrat und Jodsäurelösung im Einschlussrohr bei 120° erhalten. Ein Uebergang dieser wasserfreien Substanz in eine Hydratmodification konnte selbst nach drei Monate langer Berührung mit Wasser nicht beobachtet werden.

$Ni(JO_3)_2$. Ber. Ni 14.37, JO_3 85.63.
Gef. » 14.34, 14.26, » 85.32.

Löslichkeit von Nickeljodat in Wasser.

Die Löslichkeit der beschriebenen Salzmodificationen ist mit folgendem Ergebniss bestimmt worden.

Dauer des Schüttelns in Stunden	t°	Procentgehalt der Lösung an $Ni(JO_3)_2$	Mole Salz auf 100 Mole Wasser
	Tetrahydrat, $Ni(JO_3)_2 + 4H_2O$.		
20	0°	0.73	0.033
12	18	1.01	0.045
¼	30	1.41	0.063
	α-Dihydrat, $Ni(JO_3)_2 + 2H_2O$.		
120	0°	0.53	0.023
6	18	0.68	0.030
3	30	0.86	0.039
¼	50	1.78	0.080
	β-Dihydrat, $Ni(JO_3)_2 + 2H_2O$.		
24	8°	0.52	0.023
3	18	0.55	0.0245
6	50	0.81	0.035
2	75	1.03	0.045
⅙	80	1.12	0.049
	Anhydrid, $Ni(JO_3)_2$.		
290	30°	1.135	0.050
144	50	1.07	0.046
26	75	1.02	0.045
20	90	0.988	0.044

Löslichkeit von Nickeljodat.

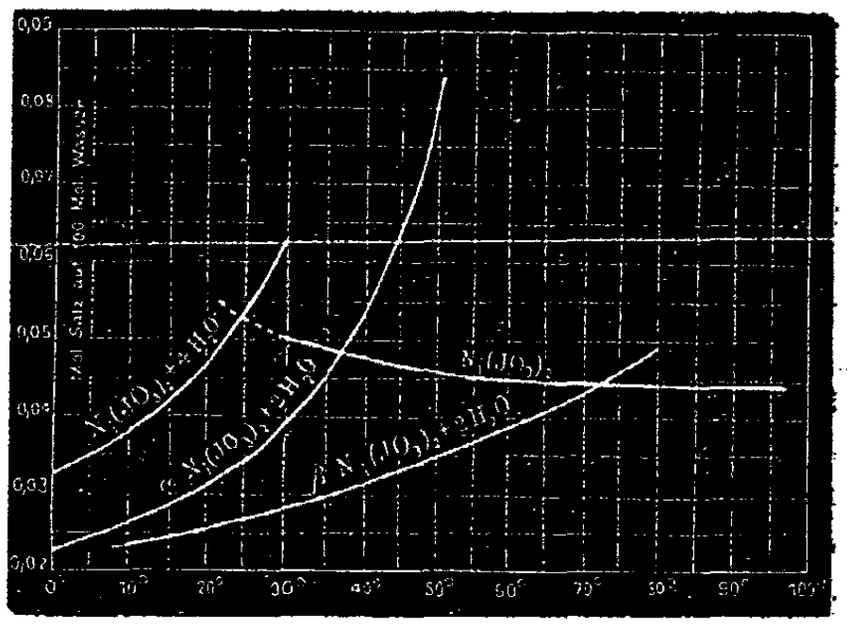


Fig. II.

Die Curventafel Fig. II ergiebt ganz ähnliche Verhältnisse, wie die Untersuchung des Kobaltjodats ergeben hat. Die Existenz zweier Formen des Dihydrates lässt aber noch eine vierte Curve auftreten.

Von der sehr labilen, amorphen Modification, welche beim α-Dihydrat erwähnt wurde, konnte die Löslichkeit nicht bestimmt werden, da es sehr schwierig ist, sie zu isoliren.

Das Tetrahydrat ist, wie aus der Tabelle und der Curventafel hervorgeht, die am leichtesten lösliche, aber auch die labilste untersuchte Salzform. Ihrer Löslichkeitscurve fast parallel verläuft diejenige des α-Dihydrats; sie erweist sich dem Tetrahydrat gegenüber als stabil, dagegen als labil im Verhältniss zum β-Dihydrat und von 35° ab auch für das wasserfreie Salz. Das letztere ist oberhalb 75° das beständigste, unterhalb dieser Temperatur dagegen ist das β-Dihydrat die stabile Modification.

Auffallend ist auch bei dem Nickeljodat, ähnlich wie beim Cobaltjodat die Langsamkeit, mit welcher das Gleichgewicht zwischen Lösung und Bodenkörper erreicht wird. Die Bestimmungen waren daher sehr zeitraubend und erforderten sehr viele Analysen.

Zur Illustration dieses Punktes, für den Beispiele im Monohydrat des Mangansulfats [1]), im wasserfreien Calciumchromat [2]), im Bleijodat etc. vorliegen, diene folgende Tabelle:

Salzmodificationen	Dauer des Schüttelns in Stunden		Gewichtsprocente an wasserfreiem Salz ungesättigt	gesättigt
$Co(JO_3)_2$	1½	18°	0.29	—
	41	—	—	1.03
	1½	30	0.43	—
	41	—	—	0.89
$Co(JO_3)_2$	1½	50	0.52	—
	5	50	—	0.85
$Co(JO_3)_2 + 2H_2O$	1½	0	0.30	—
	5	—	—	0.32
$Ni(JO_3)_2$	24	18	0.26	—
	40	—	—	0.33
	24	30	0.50	—
	172	—	1.04	—
	290	—	—	1.13
$\alpha Ni(JO_3)_2 + 2H_2O$	20	0	0.46	—
	120	0	—	0.54
	1	30	0.72	—
	5	—	—	0.80

Bei einer Vergleichung der durch die Untersuchung von Kobalt- und Nickeljodat gewonnenen Ergebnisse findet man:

1. Beide Salze sind in wasserfreiem und wasserhaltigem Zustande bekannt. Der Gehalt der Hydrate an Krystallwasser beträgt zwei und vier Moleküle, während entgegen den bisherigen Angaben Salzhydrate mit unpaaren Werthen an Krystallwasser nicht isolirbar sind.

[1]) F. G. Cottrell, Journ. Chem. Phys. 4, No. 8, 637.
[2]) F. Mylius, Wiss. Abhandl. d. Phys. Techn. Reichsanstalt 3, 473.

2. Die wasserfreien Salze sind in der Färbung verschieden von den Hydraten.

3. Die Lösungen zeigen die Färbung der Hydrate; sie enthalten die Salze also wahrscheinlich im hydratischen Zustande.

4. Die Anhydride beider Salze setzen sich mit ihrer Lösung sehr langsam ins Gleichgewicht, zumal bei niedriger Temperatur.

5. Die einander entsprechenden Modificationen beider Salze haben annähernd parallele Löslichkeitscurven.

6. Die Curven der Hydrate schneiden sich gegenseitig nicht, werden aber von der Curve des Anhydrids geschnitten.

Charlottenburg, den 26. Juni 1901.

377. A. Wohl und W. Aue: Ueber die Einwirkung von Nitrobenzol auf Anilin bei Gegenwart von Alkali.

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 26. Juni 1901.)

Die vorliegende Arbeit knüpft an die früher mitgetheilte eigenartige Beobachtung[1]) an, dass Nitrobenzol durch Alkali in *o*-Nitrophenol übergeführt wird. Bei den Versuchen zur näheren Aufklärung des Verlaufes der Reaction wurde u. a. auch Anilin zugegeben, um etwa entstehende Chinonderivate in fassbare Producte zu verwandeln.

Die Einwirkung von Anilin auf Nitrobenzol bei Gegenwart von Alkali ist schon vor 30 Jahren von Merz und Còray[2]) studirt worden; dieselben fanden, dass sowohl Kalihydrat als auch das milder wirkende Natronhydrat beim Erwärmen eine stürmische, unter Umständen explosionsartige Umsetzung hervorrufen, bei der neben schwarzen, undefinirten Zersetzungsproducten in erheblicher Menge Azobenzol entsteht.

Sandmeyer[3]) hat später diese Reaction zur technischen Darstellung des *o*-Methylazobenzols benutzt, indem er Nitrobenzol bei 180—200° allmählich zu einer Mischung von gleichen Teilen *o*-Toluidin und festem Natronhydrat zufliessen liess.

Wird ein Gemenge von etwa gleichen Volumen Anilin und Nitrobenzol mit gepulvertem Kali oder Natronhydrat erhitzt und die

[1]) A. Wohl, diese Berichte 32, 3486 [1899]. Die Allgemeinheit dieser technisch nicht unwichtigen Reaction ist im Laboratorium der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron an einer ganzen Reihe von Fällen nachgewiesen worden: vgl. D. R.-P. 116790 vom 8. Juli 1899.

[2]) Diese Berichte 4, 982 [1871].

[3]) D. R.-P. 52839; vgl. Jacobson, diese Berichte 28, 2543 [1895].

schwarze Schmelze durch Auswaschen mit Wasser von den alkalilöslichen Umsetzungsproducten befreit, so entzieht verdünnte Salzsäure dem Rückstande bis zu 30 pCt. des angewandten Anilins an einer schwachen Base, die beim Verdünnen der salzsauren Lösung mit viel Wasser ausfällt und sich nach der Reinigung durch wiederholtes Umkrystallisiren oder Sublimation als Phenazin, $C_6H_4\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_4$, erwies.

Es lag nahe, anzunehmen, dass das Anilin durch Nitrobenzol in alkalischer Lösung zu Phenazin oxydirt wird, da ja geringe Mengen Phenazin auch durch Destilliren von Anilin über Bleioxyd bei dunkler Rothglut erhalten worden sind. Diese Vermuthung trifft jedoch nicht zu; denn, als β-Naphtylamin mit Nitrobenzol und Alkali behandelt wurde, entstand unter gleichen Bedingungen keine Spur Naphtazin, sondern nur α-β-Naphtophenazin. Mit *m*-Nitrotoluol lieferte β-Naphtylamin ein bisher nicht beschriebenes Tolunaphtazin.

Daraus folgt unzweifelhaft, dass die Phenazinbildung weder auf eine Oxydation der Amido-, noch auf eine Reduction der Nitro-Verbindung für sich zurückgeführt werden kann, sondern dass beide Componenten zusammentreten müssen. Dieses Zusammentreten kann nun nicht so erfolgen, dass sich zunächst eine Azo- bezw. Azoxy-Verbindung bildet; denn weder Azo- noch Azoxy-Benzol liefern mit Alkali für sich oder in Gegenwart von Anilin oder Nitrobenzol beim Erhitzen Phenazin, wie durch besondere Versuche nachgewiesen wurde. Auch Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin sind als Zwischenproducte ausgeschlossen, denn die Umsetzung dieser Verbindungen mit Anilin und ihre Zersetzung durch Alkali sind von Bamberger und seinen Schülern eingehend studirt worden, ohne dass dabei Phenazin oder *o*-Nitrophenol aufgefunden wäre.

Wie oben erwähnt, geht das Nitrobenzol unter ähnlichen Versuchsbedingungen mit Alkali allein in *o*-Nitrophenol über; aber auch dieses kann nicht als Component bei der Bildung des Phenazins in Frage kommen, denn es entsteht keine Spur Phenazin, wenn man Orthonitrophenolkalium mit überschüssigem Alkali und Anilin verschmilzt.

Eine directe Condensation von Anilin und Nitrobenzol erscheint nach allem, was wir über die Indifferenz der Nitrogruppe gegen andere als reducirende Mittel wissen, ungemein unwahrscheinlich, zumal, da es nicht gelingt, eine solche Condensation durch irgend welche anderen wasserabspaltenden Mittel herbeizuführen. Es bleibt demnach nur noch die Annahme übrig, dass sich das Anilin mit einem bisher unbekannten Umwandlungsproduct des Nitrobenzols condensiren muss.

Unter Berücksichtigung dieses Umstandes, wie der Entstehung von *o*-Nitrophenol bei Abwesenheit von Anilin, lässt sich der Vorgang der Phenazinbildung am einfachsten durch folgende Reactionsgleichungen darstellen:

I. $C_6H_5.NO_2 = C_6H_4{<}^{(1)OH\,[1])}_{(2)NO}$.

II. $C_6H_4{<}^{(1)OH}_{(2)NO} + {}^{NH_2}_{H}{>}C_6H_4$
$= H_2O + C_6H_4{<}^{NH\cdots}_{N(OH)}{>}C_6H_4$.

III. $C_6H_4{<}^{NH\cdots}_{N(OH)}{>}C_6H_4 = H_2O + C_6H_4{<}^{N}_{N}{>}C_6H_4$.

Es erscheint einleuchtend, dass das bisher unbekannte *o*-Nitrosophenol, das als erstes Product angenommen wird, unter Aufnahme von Sauerstoff aus dem Nitrobenzol[2]) in *o*-Nitrophenol übergehen kann, dass aber dieser Oxydationsvorgang zurücktritt, wenn durch die Gegenwart des Anilins eine leichte Condensation ermöglicht wird.

Da sich bei der Unbeständigkeit von Nitrosoverbindungen und Chinonen in alkalischer Lösung wenig Aussicht bot, eine der Gleichung I entsprechende Verbindung zu fassen, so haben wir uns bemüht, wenigstens das durch Gleichung II angenommene Zwischenproduct in der Reactionsmasse nachzuweisen. Zwar ist es bisher nicht gelungen, die Verbindung $C_6H_4{<}^{NH\cdots}_{N(OH)}{>}C_6H_4$ selbst zu isoliren, wohl aber wurden in zwei Fällen Substanzen erhalten, deren Structur sich feststellen liess, und für die mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, dass sie durch Aboxydation zweier Wasserstoffatome aus dem gesuchten Verbindungstypus entstanden sind.

Nachdem nämlich beobachtet worden war, dass sich die Reaction zwischen Nitro- und Amido-Verbindungen bei um so niedriger Temperatur durchführen liess, je trockner und feiner das Aetznatron zur Anwendung kam, wurden die Schmelzen im Oelbade bei 120—125°

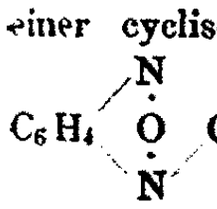
[1]) Man kann die Reactionsgleichungen natürlich mit demselben Ergebniss formuliren, wenn man von der tautomeren Form des *o*-Nitrosophenols, dem *o*-Chinonoxims, $C_6H_4{<}^{O}_{N.OH}$, ausgeht.

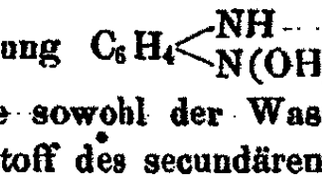
[2]) Bei Ausführung der Reaction im grossen Maassstabe, wobei sich ganz trocknes Alkalihydrat anwenden lässt, entstehen glatt aus 5 Mol. Nitrobenzol 3 Mol. *o*-Nitrophenol und 1 Mol. Azoxybenzol. Ich verdanke diese Angabe einer gütigen Privatmittheilung des Hrn. Prof. Dr. Lepsius, Griesheim. Bei meinen eigenen Laboratoriumsversuchen hatte ich Azoxybenzol nicht nachweisen können; vermuthlich entstehen dabei, durch die Gegenwart von etwas Wasser, die Zersetzungsproducte des Nitrosobenzols oder Phenylhydroxylamins in alkalischer Lösung. W.

vorgenommen. Dabei entstehen aus Anilin und Nitrobenzol und aus β-Naphtylamin mit Nitrobenzol, neben wenig Phenazin bezw. Naphtophenazin, neue Substanzen, die sich durch Mehrgehalt von einem Atom Sauerstoff von den entsprechenden Phenazinen unterscheiden. Dass der Wasserstoffgehalt derselbe ist, also nicht die gesuchten Zwischenproducte selbst vorliegen, ergiebt sich aus den Analysen und mit aller Schärfe ausserdem aus den Ergebnissen der quantitativen Reduction.

Die Verbindungen geben keine Acetylderivate, enthalten also keine Hydroxyl- oder Imido-Gruppe. Der Sauerstoff wird durch Destillation über Eisenfeile oder Erwärmen mit Traubenzucker in alkalischer Lösung herausgenommen unter Bildung des entsprechenden Phenazins; mit schwachen Reductionsmitteln liefern die Oxydkörper dieselben Reductionsproducte wie die Phenazine; dabei wird, wie die quantitativen Reductionsversuche mit Zinnchlorür zeigen, genau die einem Sauerstoffatom äquivalente Menge Reductionsmittel mehr verbraucht als bei den Phenazinen selbst. Aus alle dem folgt, dass das Sauerstoffatom nur an Stickstoff gebunden sein kann und die Substanzen zu den Phenazinen in derselben Beziehung stehen wie Azoxybenzol zum Azobenzol; dieselben sind dementsprechend als Phenazin-*N*-oxyde[1]) bezeichnet.

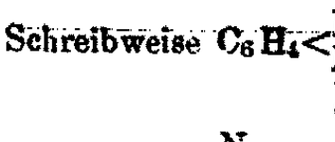
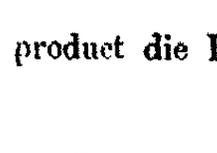
Das Phenazin-*N*-oxyd stellt den bisher nicht bekannten Typus einer cyclischen Azoxyverbindung dar, entsprechend der Formel



Substanz, bei Gegenwart eines oxydirenden Gemisches entstehend, aus der Verbindung  hervorgeht, in der nach aller Analogie sowohl der Wasserstoff der Imido-Gruppe als der Hydroxylwasserstoff des secundären Hydroxylamins gerade in

---

[1]) D. h. an Stickstoff oxydirtes Phenazin; der einfache Name Phenazinoxyd ist bereits für ein Phenazinderivat in Anspruch genommen, das ein Sauerstoffatom im Kern in äthylenoxydartiger Bindung enthält: diese Berichte 26, 617; Ann. d. Chem. 286, 61.

[2]) Hier ist natürlich auch wieder eine tautomere Formulirung möglich im Sinne der Schreibweise  ; dann würde das Oxydationsproduct die Formel  haben. Die Frage fällt zusammen mit der Frage nach der symmetrischen oder unsymmetrischen Formel des Azoxy-

alkalischer Lösung ungemein leicht oxydabel sein wird. Bei hoher Temperatur und raschem Verlauf der Reaction dagegen überwiegt die früher formulirte Wasserabspaltung zum Phenazin. Diese Art der Entstehung ist um so wahrscheinlicher, als sich durch besondere Versuche zeigen liess, dass weder Phenazin-*N*-oxyd mit Anilin und Alkali-Phenazin noch letzteres mit Nitrobenzol und Alkali den Oxydkörper liefert, also bei der Reaction nicht einer aus dem andern entstanden sein kann.

Phenazin.

Ein Gewichtstheil Nitrobenzol und 1 Gewichtstheil Anilin werden mit 4 Gewichtstheilen grob gepulvertem Natronhydrat gemischt und im Oelbade auf ca. 140° erwärmt. Die Masse verflüssigt sich zunächst, wobei die Temperatur um 10—20° steigt, und wird dann im Verlauf von 1—2 Stdn. wieder fest. Zuletzt wird die Temperatur bis zum Abfliessen des gebildeten wässrigen Natronhydrats (ca. 160°) erhöht, der schwarz gefärbte Rückstand davon getrennt, mit Wasser ausgewaschen und mit ca. 20-procentiger Salzsäure ausgezogen. Die salzsaure Lösung wird zur Zerstörung von Nebenproducten mit verdünnter Salpetersäure erwärmt und dann durch viel Wasser oder Ammoniak die Base gefällt. Bei Anwendung von Kalihydrat geht die Reaction schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und ist in etwa zwei Tagen beendigt. Das Gewicht des erhaltenen Rohproducts beträgt etwa 30 pCt. des angewandten Anilins; durch Sublimation über Eisenfeile erhält man das Phenazin in den charakteristischen gelben Nadeln vom Schmp. 171°.

$C_{12}H_8N_2$. Ber. N 15.55. Gef. N 15.75.

Daneben entstehen ca. 60 pCt. des angewendeten Anilins an Azobenzol.

Phenazin-*N*-oxyd.

10 g Anilin und 10 g Nitrobenzol werden mit 40 g fein gepulvertem, ganz trocknem Aetznatron gemischt und in einem weiten Reagensglase im Oelbade auf 110—120° erwärmt, bis das Gemenge beginnt, sich unter Dunkelfärbung zu verflüssigen. Die Temperatur des Oelbades wird dann zwischen 120—125° gehalten, bis die Schmelze wieder dickflüssig geworden ist, nach dem Erkalten in ca. $^1/_2$ l Wasser gelöst und vom Rückstand abgesaugt. Der etwas ausgewaschene Rückstand, der neben der Base und schwarzen Zersetzungsproducten hauptsächlich Azobenzol enthält, wird mit ca. 20-procentiger Salz-

benzols. Im Text ist die symmetrische Formel bevorzugt, weil es nicht gelingt, Phenazin durch Oxydation (z. B. mit Nitrobenzol und Alkali oder mit Chromsäure oder Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig) in Phenazin-*N*-oxyd überzuführen.

säure wiederholt ausgezogen, bis diese nichts mehr aufnimmt. Dann wird die salzsaure Lösung verdünnt, mit Ammoniak neutralisirt und die Base abgesaugt; es wurden erhalten 2.7 g Rohproduct. Die Substanz schmilzt nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 226.5° (corr.); feine gelbe bis rothe Nadeln, die sich im Vacuum bei einer Badtemperatur von 240—250° ziemlich unzersetzt sublimiren lassen. Wird bei dieser Temperatur der Substanz Eisenfeile zugesetzt oder ohne diesen Zusatz die Temperatur auf ca. 260—280° erhöht, so sublimirt statt des Oxykörpers Phenazin vom Schmp. 171°. Kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid gekocht, bleibt die Substanz unverändert; als aber 0.1 g in 8 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stdn. zum Sieden erhitzt wurden, waren dieselben zu Phenazin zersetzt.

0.1056 g Sbst.: 13 ccm N (16°, 766 mm).

$C_{12}H_8ON_2$. Ber. N 14.28. Gef. N 14.46.

0.1055 g Sbst.: 0.2798 g CO_2, 0.0363 g H_2O. — 0.1275 g Sbst.: 0.3413 g CO_2, 0.0544 g H_2O. — 0.0991 g Sbst.: 0.2642 g CO_2, 0.0412 g H_2O.

$C_{12}H_{10}ON_2$. Ber. C 72.72, H 5.05.
$C_{12}H_8ON_2$. Ber. C 73.47, H 4.08.
Gef. » 72.35, » 3.85.
» » 73.02, » 4.77.
» » 72.72, » 4.65.

Molecular gewichtsbest.: 0.1564 g Sbst.: 14.43 g Benzol. Gefrierpunktserniedrigung 0.282°. Mol.-Gew. ber. f. $C_{12}H_8ON_2 = 196$, gef. 194.7.

Reduction mit überschüssigem Natriumamalgam in Alkohol oder mit Zinkstaub und Salzsäure führt zum Dihydrophenazin, charakterisirt durch die schnelle Grünfärbung der salzsauren Lösung; durch Kochen der grünen Doppelverbindung mit Wasser[1]) wurde Phenazin erhalten.

Zur quantitativen Reduction dienten eine Zinnchlorürlösung von der 1 ccm — 13.5 ccm Jodlösung $^1/_{100}$-n. war. Von der Jodlösung entsprach 1 ccm — 0.90 ccm einer $^1/_{100}$ normalen Natriumthiosulfat-Lösung.

Zur Reduction wurden 0.1000 g Phenazin-*N*-oxyd in 20 ccm concentrirter Salzsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und in einem Stehkolben mit Rückflusskühler, aus dem die Luft durch einen Kohlensäurestrom verdrängt war, auf 50—60° erhitzt. In die Lösung wurden aus einem auf dem Kühler befindlichen Tropftrichter 20 ccm der Zinnchlorürlösung zutropfen gelassen.

Das Phenazin-*N*-oxyd wurde sofort reducirt und zwar, wie das Phenazin selbst, zu der grünen Doppelverbindung von Phenazin und Dihydrophenazin, die dem Chinhydron entspricht. Das Gemenge wurde $^1/_2$ Stunde digerirt und dann im Kohlensäurestrom erkalten lassen. Der Inhalt des Kolbens wurde dann in einen Messcylinder

[1]) Ann. d. Chem. 292, 263.

gefüllt, auf 100 ccm mit Wasser verdünnt, rasch abfiltrirt und die klare, grüne Flüssigkeit mit der Jodlösung titrirt.

10 ccm der Lösung verbrauchten 11.7 ccm der Jodlösung
10 » » » » 11.8 » » »

Es wurden also verbraucht 3.24 Atome Wasserstoff.

Bei dem Parallel-Versuch mit Phenazin wurden angewandt 0.1000 g. Zu der wie oben hergestellten salzsauren Lösung wurden 20 ccm Zinnchlorürlösung zugesetzt, hernach auf 100 ccm verdünnt.

Es verbrauchten:

10 ccm . . . 21.2 ccm Jodlösung

Also wurde hierbei ein Verbrauch von 1.16 Atomen Wasserstoff nachgewiesen; dem Uebergang des Phenazins in die grüne Doppelverbindung entspricht der Verbrauch von einem Atom Wasserstoff.

α,β-Naphtophenazin-*N*-oxyd.

10 g β-Naphtylamin wurden mit 8.3 g Nitrobenzol und 50 g trocknem Natronhydrat gemischt. Die Schmelze wird je nach der Trockenheit und Feinheit des angewandten Aetznatrons zwischen 115° und 140° fest. Bisweilen trat, wenn das Aetznatron etwas feucht war, stürmische Reaction ein. Die Masse erhärtet ziemlich schnell, nachdem sie vorher dünnflüssig gewesen ist. Wird dann die Schmelze ausgelaugt und mit Salzsäure ausgezogen, so fällt, je nachdem die Reaction mehr oder minder vollendet gewesen ist, ein grüner oder ziemlich schwarzer basischer Niederschlag beim Neutralisiren aus. Die so gefällte Base besteht aber nur zum Theil aus Naphtophenazin-*N*-oxyd. Je nach den Versuchsbedingungen bildet sich mehr oder weniger α,β-Naphtophenazin (Schmp. 143—144°). Ist das Alkali feucht oder nicht fein genug gewesen, so besteht die gefällte Base aus fast reinem Naphtophenazin. Im anderen Falle ist ein Product gebildet, das nach einmaligem Umkrystallisiren bei ca. 160° schmilzt. Um daraus das Naphtophenazin-*N*-oxyd rein zu erhalten, bedarf es mehrfacher Krystallisationen, sodass schliesslich auch aus der sonst nicht geringen Menge der sich bildenden Base nur wenig reines Naphtophenazin-*N*-oxyd gewonnen wird.

Es schmilzt bei 182° corr. und löst sich ziemlich leicht in allen bekannten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser.

Die Farbe der Krystalle ist grün, zerrieben und getrocknet dagegen hellgelb.

0.112 g Sbst.: 11 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{16}H_{10}N_2$. Ber. N 12.17. Gef. N 11.06.
$C_{16}H_{12}ON_2$. Ber. N 11.29.
$C_{16}H_{10}ON_2$. Ber. N 11.39.

0.1203 g Sbst.: 0.3406 g CO_2, 0.0435 g H_2O. — 0.121 g Sbst.: 0.3444 g CO_2, 0.044 g H_2O. — 0.1171 g Sbst.: 0.3341 g CO_2, 0.0462 g H_2O.

$C_{16}H_{10}N_2$. Ber. C 83.48, H 4.34.
$C_{16}H_{12}ON_2$. Ber. C 77.42, H 4.84.
$C_{16}H_{10}ON_2$. Ber. C 78.04, H 4.065.
Gef. C 77.23, H 4.04.
Gef. C 77.64, H 4.07.
Gef. C 77.83, H 4.41.

0.0716 g des Körpers wurde in 20 ccm concentrirter Salzsäure gelöst; die Lösung liess man in die 20 ccm Zinnchlorür-Lösung eintropfen, nachdem die Luft im Apparate durch Kohlensäure verdrängt war. Es fiel ein violetter Niederschlag des salzsauren Dihydrophenazins. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet war, wurde auf 100 ccm verdünnt und filtrirt.

Es verbrauchten:

10 ccm der verdünnten Lösung 16.1 ccm Jodlösung.
10 » » » » 16.2 » »

Hiernach berechnet braucht Naphtophenazin-*N*-oxyd 4.14 Atome Wasserstoff zur Reduction.

Sodann wurde dieselbe Operation mit 0.1057 g Naphtophenazin vom Schmp. 144° vorgenommen; in 20 ccm concentrirter Salzsäure gelöst, ebenfalls 20 ccm Zinnchlorür-Lösung (1 ccm = 13.3 ccm J) zutropfen gelassen. Hiernach auf 100 ccm verdünnt und je 10 ccm titrirt.

10 ccm verbrauchen 16.9 ccm Jodlösung.
10 » » 16.85 » »

Also braucht ein Molekül Naphtophenazin 2.25 Atome Wasserstoff zur Ueberführung in das violette Salz, also das Oxyd wiederum 2 Atome Wasserstoff mehr.

Die Sublimation des Naphtophenazin-*N*-oxyds im Vacuum erfolgt ebenfalls bei einer Badtemperatur von circa 250° aber unter starker Zersetzung; mit Eisenfeile sublimirt, liefert es nicht ganz reines $\alpha\beta$-Naphtophenazin, das bei 139° schmolz statt 143—144°.

Tolunaphtazin.

10 g β-Naphtylamin wurden mit 10 g *m*-Nitrotoluol und 50 g trocknem Natronhydrat erhitzt. Das erste Mal bei 175°, später bei Anwendung feineren und trockneren Aetznatrons erfolgte schon bei 135—140° stürmische Reaction. Die Masse erhärtet rasch. Nach dem Auslaugen mit Wasser bleibt eine compactere Masse zurück, ohne viel verharzte Schmieren. Der Salzsäureauszug, mit Ammoniak gefällt, giebt circa 3.5 g unreine, grün bis braun gefärbte Base. Dieselbe ist in Alkohol nicht sehr gut löslich; aus diesem Grunde wurde zum Umkrystallisiren Toluol und später Benzol angewendet. Auch

in Salzsäure ist sie schwieriger löslich, als die früher besprochenen Basen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurde gelbe Nadeln erhalten, die sich gut sublimiren lassen.

Die Substanz ist sauerstofffrei, ein Tolunaphtazin-*N*-oxyd konnte nicht erhalten werden.

0.1222 g Sbst.: 0.3727 g CO_2, 0.0563 g H_2O. — 0.133 g Sbst.: 0.4055 g CO_2, 0.0588 g H_2O.

$C_{17}H_{12}N_2$. Ber. C 83.60, H 4.91, N 11.49.
$C_{17}H_{12}ON_2$. » » 78.46, » 4.6 , » 11.77.
$C_{17}H_{10}ON_2$. » » 79.07, » 3.87, » 10.84.
Gef. C 83.20, H 5.15.
» » 83.17, » 4.84.

0.1371 g Sbst. lieferten bei 20° und 768 mm, 12.8 ccm N.
0.124 g Sbst. lieferten bei 20° und 767 mm, 11.3 ccm N
Gef. N 10.79, 10.52.

Im Vacuum bei 13 mm Druck und ca. 240° sublimirt, geht die Substanz fast ganz ohne Zersetzung über. Schmp. der sublimirten Base, aus Benzol umkrystallisirt, 208.5° (corr.).

0.1224 g Sbst.: 0.3722 g CO_2, 0.0535 g H_2O.
Gef. C 82.95, H 4.89.

0.139 g Sbst.: 31.1 ccm N (21° und 767 mm).
Gef. N 10.83.

Die Untersuchung wird fortgesetzt; wir sind zur Zeit mit dem Studium der alkalilöslichen Producte der Reaction beschäftigt.

---

378. A. Eibner: Berichtigung bezüglich *o*-Toluchinaldin.

(Eingegangen am 8. Juli 1901.)

In der gemeinschaftlich mit Fr. Peltzer in diesen Berichten 33, 3460 [1900] veröffentlichten Arbeit: »Ueber neue stereomere sog. Schiff'sche Basen« sind in Folge eines Versehens Schmelzpunkt (166°) und Analyse des Pikrates des *o*-Toluchinaldins unrichtig angegeben (S. 3467—3468). Dieses Pikrat krystallisirt aus Chloroform-Alkohol in goldgelben, bei 180° schmelzenden Nadeln bezw. Prismen.

0.1731 g Sbst.: 23.8 ccm N (20.5°, 719 mm). — 0.1520 g Sbst.: 20.5 ccm N (18°, 720 mm).

$C_{17}H_{14}O_7N_4$. Ber. N 14.50. Gef. N 14.80, 14.72.

379. R. Schmidt: Berichtigung bezüglich des Cyclo-Citral-Semicarbazons.

(Eingegangen am 8. Juli 1901.)

In der Arbeit von Ferd. Tiemann über Cyclo-Citral, diese Berichte 33, 3721 [1900], Reihe 17 von unten, ist zu lesen:

»Das Semicarbazon (des Cyclo-Citrals) zeigt die für Aldehydsemicarbazone bemerkenswerthe (anstatt charakteristische) Eigenschaft, sich mit Säuren quantitativ spalten zu lassen.« Die quantitative Spaltbarkeit des Cyclo-Citral-Semicarbazons sollte gerade besonders hervorgehoben werden, weil die Semicarbazone von aliphatischen und hydroaromatischen Aldehyden bei der Spaltung meist beträchtliche Verluste durch Entstehung anderweitiger Zersetzungsproducte ergeben, während die Ketone aus ihren Semicarbazonen bekanntlich quantitativ zu regeneriren sind.

Berichtigungen:

Jahrgang 34, Heft 9, S. 1780, Z. 8 v. o. lies: 129° statt 120°.

Jahrgang 34, Heft 10, S. 2113, Z. 9 v. o. lies: »einstündigem« statt »zweistündigem«.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Sitzung vom 22. Juli 1901.

Vorsitzender: Hr. J. H. van't Hoff, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass am 20. Juli ds. J. zu Stolberg am Harz

Dr. Paul Degener,

Privat-Docent an der Herzogl. Techn. Hochschule zu Braunschweig,

im noch nicht vollendeten fünfzigsten Lebensjahre verschieden ist. Der Verstorbene, welcher den Kreisen der Zucker-Techniker besonders nahe stand, ist durch seinen langjährigen Berliner Aufenthalt den Besuchern unserer Sitzungen noch in lebhafter Erinnerung. Im Schlussheft des letzten Jahrgangs der »Berichte« widmete er seinem speciellen Fachcollegen C. Scheibler, dem Mitbegründer unserer Gesellschaft, einen warm empfundenen Nachruf.

Die Versammelten erheben sich zu Ehren des Verstorbenen von ihren Sitzen.

Der Vorsitzende begrüsst alsdann das der Sitzung beiwohnende auswärtige Mitglied, Hrn. Prof. Dr. F. W. Semmler aus Greifswald.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Doht, Walther, Berlin;	Eberhardt, Ernst, Tübingen;
Shores, Dr. J. H., Mill Brow;	Feuchter, Heinrich, »
Rosenthal, Oskar, Würzburg;	Furrer, Friedrich, »
Backe, Paul, Breslau;	Oechslen, Robert, »
Renz, Karl, »	Letsche, Eugen, »
Wuth, Berthold, »	Issler, Gotthold, »
Harzer, A., Göttingen;	Ganghofer, August, »
Siede, E., »	Musset, J. Alexander, »
Scheunert, A., »	Bolis, Dr. Aldo, Bergamo;
Schwarz, R., »	Hill, Dr. Adolf, Zürich;
Denk, Bruno, München;	Eckstein, Dr. O., Genf;
Ebenhusen, Karl, »	Gressley, Alfred, »
Lemke, Otto, »	Herrmann, Georg, »
Reuchlin, Eugen, »	Kracht, Edwin, »

Urech, Walter, Genf;
Nuesch, P., Schaffhausen;
Saager, Adolf, Stuttgart;
Solonina, Boris, Moskau;
Bühler, Emil, Zurzach;
Neil, Archibald A., Manchester;
Sack, L., Berlin;
Peter, Robert, »
Frau Baland, Wera, Jennisseisk.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Kuhlwein, Dr. Adolf, Gr.-Lichterfelde, Göthestr. 15 (durch P. Rasenack und C. Sarnow);
Berl, Dr. E., Zürich V, Plattenstr. 26 (durch A. Werner und P. Pfeiffer);
Melcher, Dr. Max, Chemiker, Uerdingen a. Rhein (durch J. Mai und P. Jacobson);
Levene, P. A., New York, Saranac Lake (durch J. Colman und F. Sachs);
von Aichholz, Dr. Heinrich Miller, Hruschau, Oesterr. Schlesien (durch P. Friedländer und P. Jacobson);
Gunkel, Erich, cand. chem., Rostock, Alexandrinenstr. 15 (durch A. Michaelis und F. Kunckell);
Hirschfeld, Paul, Berlin W., Bayreutherstr. 40 (durch G. Franz und B. Jaeckel).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

27. Jahresbericht über die Leistungen der chem. Technologie für das Jahr 1900. II. Abtheilung: Organischer Theil, bearbeitet von Prof. Dr. F. Fischer, Göttingen. Leipzig 1901.
106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp. Herausgegeben von G. Bodländer. Für 1897. Heft V. Braunschweig 1901.
753. Roscoe-Schorlemmer's ausführliches Lehrbuch der Chemie von J. W. Brühl. VIII. Band. Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder Organische Chemie. 6. Theil. Bearbeitet in Gemeinschaft mit Edvard Hjelt und Ossian Aschan. Braunschweig 1901.
1088. Emil Fischer und Max Guth. Der Neubau des Ersten Chemischen Instituts der Universität Berlin. Berlin 1901.

Der Vorsitzende:
J. H. van't Hoff.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

380. R. Stoermer und K. Behn: Synthese aromatischer Alkohole mit Formaldehyd.

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

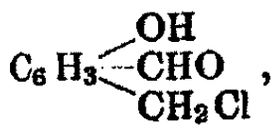
(Eingegangen am 15. Februar 1901.)

Gelegentlich der Auffindung des *o*-Oxymandelsäurealdehyds [1]) hat der Eine von uns schon damals versucht, diesen interessanten Aldehyd in etwas besserer Ausbeute synthetisch aus den Componenten aufzubauen, in die er beim Behandeln mit Alkalien zerfällt. Es zeigte sich aber bald, dass das aus Salicylaldehyd und Formaldehyd bei der Condensation mit starker Salzsäure entstehende, schön krystallisirende Product mit dem Oxymandelsäurealdehyd isomer und nicht identisch sei und, wie sich aus der Oxydation ergab, einen aromatischen Oxyaldehydalkohol darstelle. Die Einwirkung von Formaldehyd auf Phenole ist schon vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen, und gerade mit sauren Condensationsmitteln liessen sich aus Phenolen nach den Angaben von Kleeberg [2]) nur hochmolekulare, amorphe Producte nicht phenolartigen Charakters erhalten, während in alkalischer Lösung nach Manasse [3]), Lederer [4]) und Bayer & Co. [5]) leicht aromatische Oxyalkohole sich bilden. Es lag nun nahe, die Bildung des Oxyaldehydobenzylalkohols in saurer Lösung der Anwesenheit der schwach negativen Aldehydgruppe zuzuschreiben, und in der That ergab sich bei weiteren Versuchen, dass das Vorhandensein negativer Gruppen in Orthostellung zum Hydroxyl, wie COOH, NO_2, Cl, die Einführung der Carbinolgruppe ermöglicht. Für den Salicylaldehyd wurde nachgewiesen, dass auch in alkalischer Lösung, allerdings in sehr viel geringerer Ausbeute, sich der gleiche Alkohol bildet.

In den am 19. September und 3. October 1900 ausgegebenen Patentschriften [6]) wurde nun ein Verfahren der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. beschrieben zur Darstellung von Halogenmethylderivaten aromatischer Oxycarbonsäuren und Oxyaldehyde, das bei der

[1]) Ann. d. Chem. 313, 95 [1900]. [2]) Ann. d. Chem. 263, 283 [1891].
[3]) Diese Berichte 27, 2409 [1894].
[4]) Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 223 [1894].
[5]) Diese Berichte 29, Ref. 322 [1896].
[6]) D. R.-P. No. 113723 und 114194.

Einwirkung von Chlormethylalkohol auf Oxysäuren und Oxyaldehyde zu Producten z. B. von der Zusammensetzung



führt, Körper, deren Halogenatom ausserordentlich leicht durch Hydroxyl ersetzbar ist. Im Anschluss daran haben wir festgestellt, dass auch nach unserer Reaction die Bildung solcher Chlormethylkörper der Umwandlung in die aromatischen Alkohole vorangeht und dass diese isolirbar sind, wenn sie aus nicht hydrolysirenden Lösungsmitteln krystallisirt werden. Als wesentlicher Unterschied zwischen beiden Methoden erscheint der, dass nach dem Verfahren von Bayer & Co. auch *p*-substituirte Phenole, wie Vanillin, *p*-Oxybenzoësäure, der Ueberführung in CH_2Cl-Derivate zugänglich sind, während es uns auf keine Weise gelang, in *p*-Oxybenzaldehyd, *m*-Oxybenzaldehyd, *p*-Bromsalicylaldehyd, β-Naphtolaldehyd eine Carbinolgruppe einzuführen. Der zuerst scheinbar bestehende Unterschied bei der Einwirkung auf *o*-Nitrophenol, das nach unserer Methode leicht einen Alkohol liefert, hat sich nach freundlicher Privatmittheilung des Hrn. Dr. Duisberg dahin aufgeklärt, dass nunmehr auch dieses, sowie das *p*-Nitrophenol leicht in CH_2Cl-Derivate überführbar ist.

Was die Stellung anlangt, in die der Carbinolrest eintritt, so war nach dem richtenden Einfluss, den die Hydroxylgruppe vor allen daneben befindlichen anderen Gruppen ausübt, zu erwarten, dass die Substitution in *p*-Stellung dazu stattfinden würde, was bisher durch die Oxydation in allen Fällen bestätigt wurde und in Uebereinstimmung steht z. B. mit der Bildung von *p*-Oxydiphenylmethanderivaten aus den drei Nitrophenolen nach dem Verfahren der Höchster Farbwerke[1]). Ob sich daneben noch die isomeren Orthoverbindungen bilden, haben wir bisher mit Sicherheit noch nicht feststellen können; doch scheint es z. B. beim *o*-Nitrophenol der Fall zu sein. Alkoholische Salzsäure führt die Alkohole leicht in die Chlormethylverbindungen über.

Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf Salicylaldehyd.

Kocht man 10 g Salicylaldehyd mit 15 g käuflicher Formaldehydlösung und 50 g concentrirter Salzsäure 10 Minuten unter Umschütteln, so erhält man eine zähe Masse, die nach kurzer Zeit halbfest wird und, auf Thonteller gestrichen, einen deutlich krystallinischen Habitus

[1]) Diese Berichte **27**, Ref. 226, 481 [1894] und Schöpf, diese Berichte **27**, 2321 [1894].

zeigt. Sie wird wiederholt mit nicht zu viel Wasser ausgekocht, wobei nach dem Erkalten der Oxyaldehydobenzylalkohol in prachtvollen, langen, weissen Nadeln auskrystallisirt, die bei 108° schmelzen. Ausbeute ca. 25 pCt. des Salicylaldehyds. Die Krystalle lösen sich in heissem Wasser, Aceton, Alkohol und Aether, etwas schwerer in Benzol und Chloroform.

$C_8H_8O_3$. Ber. C 63.15, H 5.26.
Gef. » 62.79, » 5.58.

Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensive Violetfärbung, in Natronlauge löst sich der Körper mit gelbgrüner Farbe ohne Zersetzung. Fehling'sche Lösung und Silberlösung werden nicht reducirt. Einleiten von Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung des Alkohols ergiebt nach der Sättigung die Abscheidung von violet gefärbten Krystallen des Chlorides $C_6H_3(OH).(CHO).(CH_2.Cl)$ vom Schmp. 88°, identisch mit dem in der Patentschrift 114194 beschriebenen Benzylchloride.

$C_8H_7O_2Cl$. Ber. Cl 20.82. Gef. Cl 20.66.

Aus Benzol wird der Körper farblos erhalten. Das zuerst entstandene Chlorid vermag sich mit dem durch Wasser gebildeten Alkohol sehr wahrscheinlich zu einem Aether $C_6H_3(OH).(CHO).CH_2.O.CH_2.C_6H_3(OH).CHO$ zu vereinigen; denn wenn man bei der Darstellung die Formaldehyd-Salzsäure-Lösung abgiesst und den überschüssigen Salicylaldehyd mit Wasserdämpfen abtreibt, so hinterbleibt ein klares, dickes Oel, dem durch heisses Wasser der Alkohol nicht oder nur in Spuren zu entziehen ist, das aber beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäure glatt wieder in das Chlorid übergeht. Vielleicht wird dies Verhalten zur Aufklärung der bei der Salicylsäure in ähnlicher Weise entstehenden amorphen Verbindung beitragen.

Das Azin $[C_6H_3(OH).(CH_2.OH).CH:N.]_2$, mittels Hydrazinsulfat dargestellt, bildet ein gelblich-weisses Krystallpulver, das, aus absolutem Alkohol krystallisirt, bei 219° schmilzt und in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol so gut wie unlöslich ist.

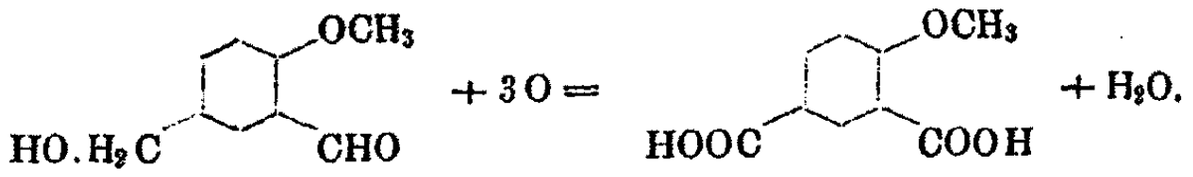
$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 9.33. Gef. N 9.34.

Das Phenylhydrazon stellt ein gelblich-weisses, krystallinisches Pulver dar und schmilzt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 142°.

$C_{14}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 11.57. Gef. N 11.64.

Methylirt man den Alkohol in alkalischer Methylalkohollösung mit überschüssigem Jodmethyl, so erfolgt Eintritt von Methyl wahrscheinlich nicht nur in das Phenolhydroxyl, sondern auch in das alkoholische Hydroxyl. Die beiden Aether, von denen einer flüssig, einer fest ist, können wahrscheinlich durch Destillation im Vacuum getrennt werden, doch sind die Versuche hierüber noch nicht abgeschlossen. Oxydation

mit Permanganat in alkalischer Lösung führt glatt zu der α-Methoxyisophtalsäure vom Schmp. 261°, sodass sich die Formeln ergeben:



$C_9H_8O_5$. Ber. C 55.10, H 4.08.
Gef. » 55.15, » 4.60.

Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf *o*-Homosalicylaldehyd.

Bei diesem Aldehyd ist die Bildung zweier Isomerer als ausgeschlossen zu betrachten, und demgemäss erfolgt die Bildung des Alkohols und des intermediären Chlorides fast ohne Nebenproducte. Wie oben werden 5 g *o*-Homosalicylaldehyd mit 6 g Formaldehydlösung und 25 g concentrirter Salzsäure 10 Minuten unter Schütteln gekocht und die nach mehrstündigem Stehen ganz krystallinisch erstarrte Masse auf Thon abgepresst. Kocht man dann mit Wasser aus, so geht bis auf einen geringen öligen Rückstand alles in Lösung, und aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten der neue Alkohol chlorfrei in schönen, langen, etwas gelblich gefärbten Nadeln ab. Er ist leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwerer in Petroläther; hieraus mehrfach umkrystallisirt, schmilzt er bei 83°.

$C_9H_{10}O_3$. Ber. C 65.06, H 6.02.
Gef. » 65.36, » 6.65.

Das intermediär entstandene Chlorid kann nach dem Abpressen auf Thon aus wasserfreiem Petroläther umkrystallisirt werden, woraus es in feinen, weissen, seidenglänzenden, langen Nadeln anschiesst. Nach mehrfachem Umkrystallisiren zeigt es den Schmp. 82°; es ist in den meisten organischen Solventien leicht löslich.

$C_9H_9O_2Cl$. Ber. Cl 19.24. Gef. Cl 19.31.

Die Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf Salicylsäure

hat bisher den reinen Alkohol noch nicht ergeben, doch sind die Untersuchungen hierüber noch nicht abgeschlossen; intermediär liess sich die Bildung eines chlorhaltigen Körpers feststellen.

Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf *o*-Nitrophenol.

Werden 20 g *o*-Nitrophenol mit 50 g Formaldehydlösung und 100 g concentrirter Salzsäure 6 Stdn. lang am Rückflusskühler gekocht, so bildet sich ein dickes, braunes Oel, das von der darüber stehenden sauren Flüssigkeit nach dem Erkalten durch Decantiren

getrennt wird. Das unveränderte Nitrophenol wird nun durch Wasserdämpfe abgetrieben und der verbleibende Rückstand mehrfach mit Wasser ausgezogen. Aus dem heiss filtrirten Auszuge scheiden sich beim Erkalten prachtvolle, zolllange, gelbe Nadeln aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 97° schmelzen. Mehrfach haben wir statt dieser Nadeln kleine Blättchen erhalten, die niedriger schmelzen, etwa bei 90°, und deren verunreinigende Beimengung oft nur schwer zu entfernen ist. Diese besteht wahrscheinlich, ebenso wie der Rückstand, aus dem nach dem Verfahren der Höchster Farbwerke besser mit concentrirter Schwefelsäure darstellbaren Dinitrodioxydiphenylmethan.

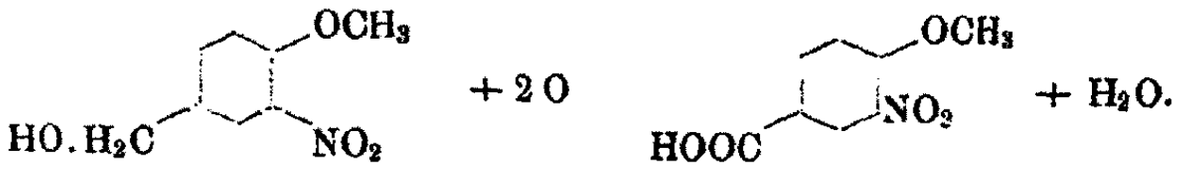
Der Oxynitrobenzylalkohol ist leicht löslich in heissem Wasser, Eisessig, Aether, Aceton und Chloroform, schwerer in kaltem Wasser, Alkohol und Benzol.

$C_7H_7O_4N$. Ber. C 49.71, H 4.14, N 8.28.
Gef. » 50.01, » 4.34, » 8.42.

Methylirt man den Alkohol in methylalkoholischer Lösung durch 12-stündiges Kochen mit Jodmethyl und Kali, so erhält man den aus wenig heissem Wasser in hellgelben Nadeln krystallisirenden Methyläther vom Schmp. 69°.

$C_8H_9O_4N$. Ber. C 52.46, H 4.92.
Gef. » 52.56, » 5.35.

Oxydation mit Permanganat führt den Aether glatt in die schon von Cahours und Salkowski beschriebene Nitroanissäure vom Schmp. 187° über, sodass sich die Constitution ergiebt:



$C_8H_7O_5N$. Ber. N 7.11. Gef. N 7.19.

Löst man das Carbinol in absolutem Alkohol und leitet trockne Salzsäure bis zur Sättigung ein, so scheidet sich beim Verdunsten das zugehörige Benzylchlorid in prachtvollen, langen, gelben, dem Alkohol äusserlich vollkommen ähnlichen Nadeln ab, die aus wasserfreiem Petroläther, in welchem das Carbinol so gut wie unlöslich ist, in länglichen Blättchen krystallisiren und bei 72° schmelzen.

$C_7H_6O_3NCl$. Ber. Cl 18.93. Gef. Cl 18.76.

Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf o-Chlorphenol.

Die Darstellung des zum o-Chlorphenol gehörigen Alkohols muss etwas modificirt werden, wenn sie gelingen soll. Man mischt 5 g o-Chlorphenol mit 6 g Formaldehydlösung und leitet unter guter Eis-

kühlung trocknes Salzsäuregas ein, wobei aus der vorher klaren Lösung sich ein helles Oel abscheidet, das nach 8—14-tägigem Stehen, wobei oft umgeschüttelt werden muss, allmählich krystallinisch erstarrt. Nach dem Abpressen auf Thon wird der Krystallkuchen, der das Chlorid darstellt, aus Benzol und wasserfreiem Petroläther mehrfach umkrystallisirt. Schmp. 93°.

$C_7H_6OCl_2$. Ber. Cl 40.11. Gef. Cl 40.54.

Durch Kochen mit Wasser, wobei Abspaltung von Salzsäure beobachtet wird, und Ausäthern der wässrigen Lösung erhält man den Alkohol, welcher nach dem Verdunsten des Aethers als ein helles Oel verbleibt, das beim Reiben erstarrt und aus Benzol in kleinen weissen Nadeln vom Schmp. 123° zu erhalten ist. Der Alkohol ist in Wasser sehr löslich, ebenso in Alkohol, Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Petroläther und Chloroform.

$C_7H_7O_2Cl$. Ber. C 52.99, H 4.42.
Gef. » 51.89, » 4.06.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Rostock, im Februar 1901.

---

381. E. Baur und R. Marc: Ueber die Luminescenz-Spectren der seltenen Erden.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 29. Juni 1901; mitgetheilt in der Sitzung am 8. Juli von Hrn. A. Rosenheim.)

Vor einem Jahr haben Muthmann und Baur[1]) drei Kathodolumineszenz-Spectren seltener Erden beschrieben, die sie in Uebereinstimmung mit Crookes' älteren Anschauungen[2]) dem Lanthan, Yttrium, und Gadolinium zuschrieben. Es wurde damals angeführt, dass gewisse Verunreinigungen die fraglichen Spectren modificiren, insbesondere auch theilweise oder ganz auslöschen[3]), und wurden darüber genauere Untersuchungen in Aussicht gestellt. Man konnte hoffen, auf diesem Wege die Differenzen aufzuklären, welche zwischen den bezüglichen Beobachtungen von Lecoq de Boisbaudran und Crookes bestehen. Dies ist uns nun auch gelungen. Unsere Arbeiten haben zu dem Resultat geführt, dass Yttrium, Gadolinium und Lanthan im reinen Zustande thatsächlich kein discontinuirliches Spectrum besitzen, sondern dass die beobachteten Spectren von kleinen Verunreinigungen an Erbium, Neodym und Praseodym herrühren.

---

[1]) Diese Berichte 33, 1748 [1900].
[2]) Philos. Trans. 176, 691, und Proc. chem. Soc. 40, 236 [1886].
[3]) l. c. S. 1761.

Lecoq behält also gegenüber Crookes Recht mit seiner Behauptung, dass die Ytter- und Gadolin-Erden für sich nicht leuchten, dagegen wird seine Annahme neuer Elemente, die das Spectrum hervorrufen sollen, hinfällig. Die Erkenntniss des wahren Sachverhaltes ist einerseits dadurch erschwert worden, dass die Gegenwart grösserer Mengen bunter Erden in der Yttria u. s. w. das Leuchten verhindert, andererseits dadurch, dass noch ein Zehnmillionstel von bunten Erden sich im Spectrum deutlich bemerkbar macht.

Den Beweis dafür, dass die bunten Erden zur Erzeugung der Spectren nothwendig sind, haben wir nun so erbracht, dass wir zu reinster Yttria, zu Kalk und anderen geeigneten Erden Zusätze von Erbium, Neodym und Praseodym machten und so die strittigen Spectra künstlich an Materialien hervorriefen, die sie für sich nicht zeigten. Es ist zuerst von Lecoq de Boisbaudran[1]), später von C. G. Schmidt und Wiedemann[2]) und jüngst von Goldstein[3]) gezeigt worden, dass die Kathodolumineszenz (und Phosphorescenz) im Allgemeinen dann auftritt, wenn eine »feste Lösung« einer bunten Erde in einer weissen vorliegt.

Dabei gilt im Allgemeinen, dass das Optimum der Leuchtkraft bei einem Gehalt von ca. 1 pCt. an dem farbigen Oxyde auftritt. Weiter erweist sich die Farbe der leuchtenden Mischung als mit dem Lösungsmittel veränderlich. Ausserdem beeinflussen sich mehrere farbige Oxyde, die zusammen in demselben Lösungsmittel aufgelöst werden, in, wie wir gefunden haben, beträchtlicher und mannigfaltiger Art. Ein Specialfall ist die gänzliche Verhinderung des Leuchtens.

Soviel vorausgeschickt, gehen wir zu der Beschreibung unserer Versuche über.

Es war zunächst aufgefallen, dass eine Yttria, die das typische »Yttria«-Spectrum gab, als sie von Hrn. Postius im hiesigen Institut weiter zur Entferung der letzten Spuren von Erbium fractionirt worden war, von Neuem das sogenannte Gadoliniumspectrum zeigte[4]), während die Helligkeit des gesammten Spectrums abnahm. Sodann fand sich, dass Fractionen, die Neodym enthielten, stets das sogenannte Gadoliniumspectrum ungefähr rein zeigten. Erbium und Neodym schienen also in irgend einem Verhältniss zu den beiden Spectren zu stehen, und als wir Mischungen von 1 Theil Neodym- und Erbium-Sulfat mit je 100 Theilen Calciumsulfat herstellten, erhielten wir in der That die Spectren, die bisher dem Gadolinium und dem Yttrium zugeschrieben wurden.

---

[1]) Compt. rend. 103, 1107. [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 529.

[3]) Sitzungsber. der Academie der Wissensch. zu Berlin, Jahrg. 1900, 2, S. 824.

[4]) cfr. diese Berichte 33, 1752 [1900], Fig. 3 und 5.

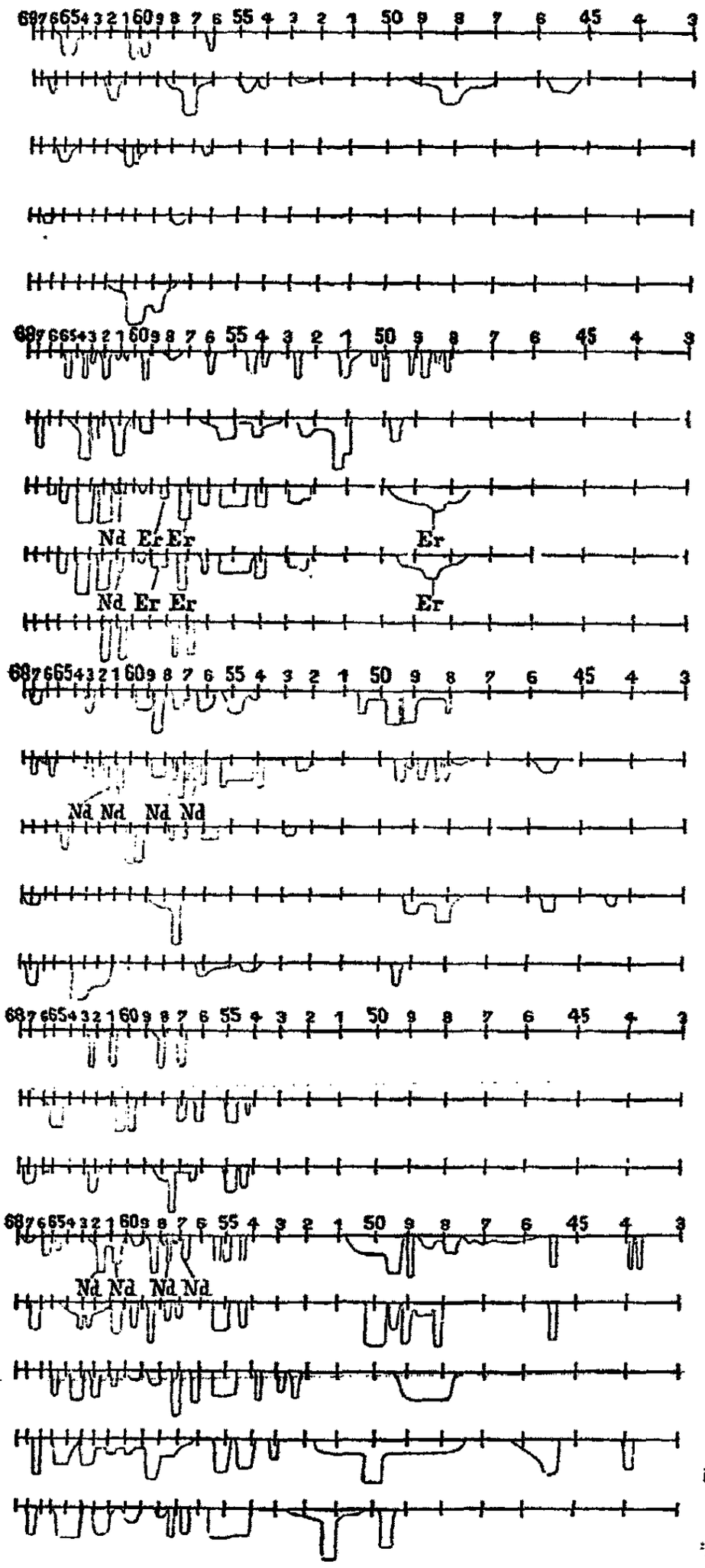


Fig. 1.
Neodym in Calcium-Sulfat.
1 : 100. Lumin. roth.

Fig. 2.
Erbium in Calcium-Sulfat.
1 : 100. Lumin. weiss.

Fig. 3.
Neodym in Calcium-Sulfat.
1 : 10 000 000.

Fig. 4.
Erbium in Calcium-Sulfat.
1 : 1 000 000.

Fig. 5.
Praseodym in Calcium-Sulfat.
1 : 100. Lumin. carminroth.

Fig. 6.
Praseodym in Kalk.
1 : 100. Lumin. carminroth.

Fig. 7.
Lanthanoxyd. Lumin. grün.

Fig. 8.
Praseodym in Yttria.
1 : 1000. Lumin. roth.

Fig. 9.
Lanthan in Yttria.
1 : 100. Lumin. röthlich.

Fig. 10.
Neodym in Kalk.
1 : 200. Lumin. roth.

Fig. 11.
Erbium in Kalk.
1 : 200. Lumin. weiss.

Fig. 12.
Yttriumoxyd. Lumin. gelblich.

Fig. 13.
Neodym in Baryumsulfat.
1 : 100. Lumin. scharlachroth.

Fig. 14.
Erbium in Baryumsulfat.
1 : 100. Lumin. weiss.

Fig. 15.
Praseodym in Baryumsulfat.
1 : 100. Lumin. carminroth.

Fig. 16.
Neodym in Magnesiumoxyd.
1 : 100. Lumin. roth.

Fig. 17. Neodym und Erbium in Calcium-Sulfat. Neodym überwiegend. Lumin. roth.

Fig. 18. Neodym und Erbium in Calcium-Sulfat. Erbium überwiegend. Lumin. weiss.

Fig. 19.
Erbium und Neodym in Kalk.
Lumin. weiss.

Fig. 20.
Erbium und Praseodym in Kalk
Lumin. bläulich weiss.

Fig. 21.
Erbium, Neodym, Praseodym
in Yttria. Lumin. gelb.

Fig. 22.
Erbium, Neodym, Praseodym
in Kalk. Lumin. weiss, glänzend.

Fig. 23.
Erbium, Neodym, Praseodym
in Lanthanoxyd. Lumin. gelbgrün.

Die Einzelheiten geben Fig. 1 und 2 wieder. Das Sulfat (Neodym in Kalk 1:100) Fig. 1 zeigte in der Vacuumröhre eine schön rothe Luminescenz und ein sehr intensives Spectrum, welches aus folgenden 4 Banden besteht: roth λ 661—647, orangefarben λ 610—600 und λ 599—594, gelbgrün λ 563—557. Also genau diejenigen 4 Banden, die bisher auf das Gadolinium bezogen worden waren.

Das Sulfat Fig. 2 (Erbium in Kalk 1:100) hatte eine blendend weisse Luminescenz und ein Spectrum, welches die gesammten, der Yttria zugeschriebenen Linien aufwies, nämlich:

λ 672—661 roth,	λ 566—564 gelbgrün,
λ 623—615.5 »	λ 552—546 } grün,
λ 585—575 orange,	λ 542—550 }
λ 575—566 gelb,	λ 486—470 (Maximum 480) blaugrün,
	λ 457—450 blauviolett.

Die Linien zeigten von denen des gewöhnlichen Yttriumsulfates nur diejenigen geringen Abweichungen, welche auch durch Zusatz von Kalk zu Yttriapräparaten hervorgerufen werden[1]). Schon frühere Versuche hatten uns gezeigt, dass der Kalk in grösseren Mengen die Umrisse der Banden verschwommen macht und die Streifen im Grün schwächt.

Es lag nun freilich noch die Möglichkeit vor, dass die von uns angewendeten bunten Erden noch geringe Mengen von Yttrium, beziehentlich Gadolinium, enthielten und die Spectren unserer Kalkmischungen diesen Letzteren zu verdanken wären. Um dies zu prüfen, haben wir systematisch die reinste Yttria, die für sich nur noch ein schwaches Spectrum gab, und die betreffenden bunten Erden mit der hundert-, tausend-, u. s. w. bis zehnmillionen-fachen Menge Kalk verdünnt. Dabei ergab sich, dass die Yttria bereits in der Verdünnung von 1 : 100 nur noch andeutungsweise die gelbe Linie λ 573 zeigte, während bei 1 : 1000 bereits keine Andeutung eines Spectrums mehr zu sehen war. Dagegen gab Neodym noch in einer Verdünnung von $1 : 10^7$, Erbium in einer Verdünnung von $1 : 10^6$ deutlich erkennbare Spectren. (Vergl. Fig. 3a und 4). Aus diesen Resultaten schliessen wir, dass das Leuchten der Yttria lediglich durch Spuren von Erbium und Neodym hervorgerufen wird, Spuren, die auf andere Weise eben nicht mehr zu erkennen sind. Es dürfte auch unmöglich sein, ein Yttriumpräparat herzustellen, welches vollkommen spectrumfrei wäre. Beiläufig bemerkt, gestatten die Versuche, den Reinheitsgrad der benutzten Yttria zu schätzen. Sie enthielt danach weniger als $^1/_{1000}$ Erbium und $^1/_{10000}$ Neodym.

Wir vermutheten nun der Analogie nach, dass auch Praseodym ein Luminescenz-Spectrum geben würde. Es wurde daher eine Lösung von Praseodymsulfat in der 100-fachen Menge

[1]) Muthmann und Baur, l. c. Fig. 8.

Calciumsulfat den Kathodenstrahlen ausgesetzt. Das Ergebniss zeigt Fig. 5. Die hellcarminrothe Luminescenz löste sich im Prisma in ein breites Band im Orange von λ 620—581 mit zwei Maxima bei λ 605 und λ 588 auf. Dieses Band entsprach vollkommen dem von Muthmann und Baur für das Lanthansulfat bestimmten (λ 612—581). Darnach durfte man schliessen, dass die Luminescenz des Lanthansulfates durch seinen geringen Gehalt an Praseodym, von dem es niemals völlig befreit werden kann, verursacht sei. Spectren des Lanthanoxydes, Fig. 7, und des Calciumoxydes + 1 pCt. Praseodymoxyd, Fig. 6, scheinen zwar auf den ersten Blick beträchtliche Differenzen aufzuweisen, allein bei genauerer Betrachtung erkennt man, dass ihr Unterschied nur in dem Habitus und in der relativen Intensität der Linien und Banden liegt, dass aber die Lage derselben gegen einander wesentlich übereinstimmt. Einzelne Abweichungen müssen dem Einfluss des Lösungsmittels zugeschrieben werden. Nimmt man für Lanthan und Praseodym das gleiche Lösungsmittel, z. B. Yttria, so erkennt man sofort die völlige Identität des Praseodymspectrums mit dem des Lanthans. Fig. 8 und 9 zeigen ein Praseodym in reinster Yttria im Verhältniss 1:1000 und ein Lanthan in reinster Yttria im Verhältniss 1:100. Die Spectren sind, wie man sieht, so gut wie identisch; ausserdem versetzten wir Lanthanoxyd mit $^1/_{1000}$ Praseodymoxyd. Dabei verändert sich das Spectrum des Lanthans im Einzelnen nicht, wird aber bedeutend verstärkt.

Um nun für das Praseodym ebenso, wie dies für das Neodym und Erbium geschehen war, den Beweis zu führen, dass das Spectrum dem Praseodym und nicht dem Lanthan zukomme, wurden Verdünnungen mit Kalk hergestellt. Das Lanthanoxyd zeigte bereits bei einer Verdünnung von 1:1000 kein Linienspectrum mehr, sondern nur ein continuirliches Spectrum mit Helligkeitsmaximum im Roth. Das Praseodym dagegen zeigte noch in einer Verdünnung 1:1000000 seine charakteristischen Linien ganz deutlich. Demnach enthält das verwendete Lanthan höchstens $^1/_{1000}$ Praseodym. —

Fig. 10 und 11 geben die Spectren der Oxyde des Neodyms und Erbiums in Kalk wieder, Fig. 12 dasjenige einer erbium- und neodym-haltigen Yttria. Die Verhältnisse liegen ähnlich wie bei den Sulfaten, nur sind die durch das Lösungsmittel hervorgerufenen Abweichungen stärker ausgeprägt. Die Linien erscheinen theilweise ein wenig verschoben, und einige Banden des Erbiums im Kalk sind in der Yttria in eine ganze Reihe einzelner Linien zerlegt.

Wir haben ferner die Spectren der bunten Erden in anderen Lösungsmitteln untersucht, wie dies auch schon Crookes[1]) zu anderen Zwecken gethan hat. Das Aluminiumsulfat, welches nach Lecoq[2]) ein so vor-

[1]) Phil. Trans. 176, 712. [2]) Compt. rend. 103, 1107.

treffliches Lösungsmittel für Chrom ist, erwies sich als sehr schlechtes Lösungsmittel für die bunten Erden. Wir erhielten Spectren, die kaum sichtbar waren.

Auch Zinksulfat war ungeeignet. Bessere Ergebnisse gaben Baryum- und Strontium-Sulfat, obgleich sie auch weit hinter dem Kalk zurückstehen. Fig. 13—15 zeigen die Spectren der drei Sulfate des Neodyms, Erbiums und Praseodyms in Baryumsulfat. Auch Magnesiumoxyd gab leidlich gute Spectren, vergl. Fig. 16. In diesen Spectren treten gegen die entsprechenden im Kalk ziemlich bedeutende Unterschiede auf in Gemässheit des Wechsels des Lösungsmittels.

Die bunten Erden beeinflussen sich aber auch gegenseitig. Von besonderem Interesse ist die gegenseitige Beeinflussung von Neodym und Erbium in Calcium- und Yttrium-Sulfat, da diese es hauptsächlich war, die Crookes[1]) zu dem Schluss von der Zerlegbarkeit des Yttriums und Gadoliniums führte. Wenn nämlich Neodym- und Erbium-Sulfat in Calcium- oder Yttrium-Sulfat im Verhältniss 1 Neodym : 4 Erbium gelöst werden, so treten beide vollständigen Spectren mit gleicher Intensität neben einander hervor. Ueberwiegt hingegen die Menge des Neodyms, so verschwinden allmählich die beiden rothen, die orangefarbene und schliesslich die typische gelbe Linie des Erbiums, und wir erhalten ein Spectrum, wie es die Fig. 17 zeigt. Verstärkt man jedoch die Menge des Erbiums, so erhält man schliesslich Spectren, in welchen sämmtliche 4 Linien des Neodyms fehlen (Fig. 18); und zwar verschwinden zuerst die orangefarbenen, dann die gelbgrüne und schliesslich die rothe Linie des Neodyms, obgleich die orangefarbenen Banden in den gewöhnlichen neodymhaltigen Mischungen die intensivsten sind, die gelbgrüne die schwächste ist. — Sehr mannigfaltig gestalten sich die Beeinflussungen bei gleichzeitiger Verwendung der Oxyde des Praseodyms, Erbiums und Neodyms. Dies illustriren die Figuren 19—23.

Es war aufgefallen, dass die von Eisen befreiten Erden im Allgemeinen besser leuchteten als die ungereinigten, und wirklich stellte sich heraus, dass bereits der Zusatz von $^1/_{10}$ pCt. Eisen das Leuchten stark beeinträchtigt, während es durch grössere Mengen ganz verhindert wird.

Wir untersuchten auch ein Samariumpräparat, welches wir sowohl mit Yttria, als auch mit Kalk verdünnten. Es zeigte schwach die Banden des Neodyms und des Erbiums, aber keine neuen eigenthümlichen Banden. Dem Samarium scheint daher ein Luminescenzspectrum im sichtbaren Theil des Spectrums nicht zuzukommen. Vielleicht besitzt es Linien im Ultraviolet.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 55, 272.

Das Ergebniss unserer Untersuchungen lässt sich also dahin zusammenfassen: Den farblosen Oxyden und Salzen des Yttriums, Gadoliniums und Lanthans kommen keine Luminescenzspectren zu, wohl aber unter bestimmten Umständen den bunten Erden Neodym, Erbium und Praseodym. Wenn die Letzteren in Kalk und Yttria, bezw. in deren Sulfaten, gelöst vorliegen, so setzen sich ihre Spectren aus den folgenden Linien und Banden zusammen:

Sulfate		Oxyde	
in Yttria	in Kalk	in Yttria	in Kalk
		Erbium	
λ 672—661	λ 672—661	λ 671	λ 674—658
λ 623—615	λ 623—615.5	λ 656	λ 631—626
λ 585—575	λ 585—575	λ 634	λ 600—587
λ 575—573	λ 575—566	λ 624	λ 588—582
λ 552—546	λ 566—564	λ 588—579	λ 577—568
λ 544—540	λ 552—546	λ 572—568	λ 565—556
λ 490—484	λ 542—540	λ 564	λ 554—539
λ 474	λ 486—470	λ 562	λ 492—479
λ 458—452	λ 457—450	λ 553—541	λ 456
		λ 535	
		λ 526—520	
		λ 494—479	
		mit zahlr. Maxima	
		λ 460—454	
		Neodym	
λ 658—645	λ 661—647	λ 615	λ 619—614
λ 610—601	λ 610—600	λ 608	λ 609—606
λ 600—596	λ 599—594	λ 574	λ 577—573
λ 562—557	λ 563—557	λ 568	λ 570—566
		Praseodym	
λ 612—581	λ 620—581	λ 651—644	λ 651—644
	Maxima bei	λ 639—627	λ 636—632
	λ 612—598	λ 623—613	λ 623—613
	und 588	λ 564—560	λ 598—591
		λ 555—544	λ 565—557
		λ 541—537	λ 544
		λ 529—521	λ 539
			λ 526
			λ 514—507
			λ 498, 491, 489, 486, 481

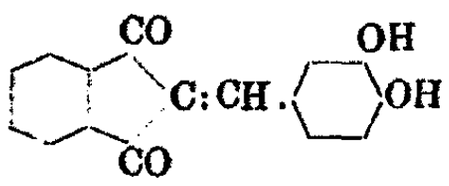
Es erübrigt, noch zu bemerken, dass die Spectren bei einem Gehalt von $^1/_{10}$—1 pCt. am besten entwickelt sind, bei 5 pCt. schon stark nachlassen und bei 10 pCt. meist erlöschen. Die zu den Mischungen benutzten Calcium-, Baryum- und Magnesium-Präparate waren für sich vollkommen spectrumfrei.

Unserem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Muthmann, sagen wir für Rath und Anregung unseren besten Dank.

382. E. Noelting und H. Blum: Ueber Derivate des Diketohydrindens (Indandions).

(Eingegangen am 27. Juni 1901.)

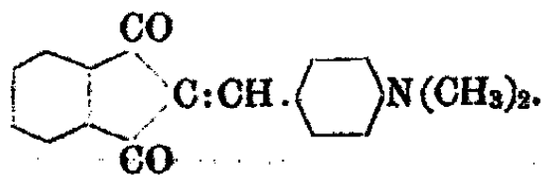
Das von Wislicenus[1]) entdeckte Diketohydrinden (nach der Genfer Nomenclatur Indandion) reagirt, wie der Entdecker gemeinschaftlich mit Kötzle gezeigt hat[2]), leicht mit Benzaldehyd unter Bildung eines gelblich gefärbten Condensationsproductes, welches nach Kostanecki[3]) ein Chromogen ist. Sein Dioxyderivat mit 2 Hydroxylen in Orthostellung



ist in der That, wie dieser Forscher gezeigt hat, ein Beizfarbstoff, der auf Thonerde gelbroth, auf Eisen braun, auf Chrom bordeauxroth zieht.

Benzalindanone mit Amidogruppen waren bislang noch nicht bekannt. Wir haben einige derselben dargestellt, welche, wie zu erwarten, schwach basische Farbstoffe sind, und haben ausserdem noch einige andere Condensationsproducte des Indandions erhalten, welche ein gewisses Interesse besitzen.

Dimethyl-*p*-amido-benzal-indandion,



Molekulare Mengen Indandion und Dimethylparamidobenzaldehyd werden in alkoholischer Lösung zum Sieden erhitzt; schon nach Kurzem scheidet sich ein dichter Niederschlag ab. Die Vereinigung geht ebenso gut von statten, wenn die beiden Componenten in inniger Mischung im Oelbade auf 150° erhitzt werden. Die Schmelze wird am besten mit Benzol ausgezogen. Der Körper ist in Alkohol schwer löslich, krystallisirt aber daraus in prachtvollen, stahlblauen Krystallen; leichter wird er von Benzol aufgenommen, aus welchem er in zinnoberfarbigen Drusen anschiesst. Sehr leicht lässt er sich aus Eisessig umkrystallisiren, in welchem er in der Hitze leicht, in der

---

[1]) Ann. d. Chem. 246, 347 [1888]. [2]) Ibid. 252, 72 [1889].
[3]) Diese Berichte 30, 1183 [1897].

Kälte nur wenig löslich ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 99°. Seiner geringen Basicität wegen geht er mit verdünnten Säuren nur schwierig in Lösung, sodass das Chlorhydrat nur dadurch erhältlich ist, dass in eine Benzollösung der Base gasförmige Salzsäure eingeleitet wird. Dasselbe stellt ein graues Pulver vor, das nur unter Luftabschluss haltbar ist, mit Wasser sofort dissociirt und die rothe Base absetzt. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit brauner Farbe auf. Der Körper färbt tannirte Baumwolle, auch Wolle und Seide, im schwach sauren Bade lebhaft roth an.

0.1314 g Sbst.: 0.365 g CO_2, 0.063 g H_2O. — 0.4128 g Sbst.: 17.8 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N$. Ber. C 77.97, H 5.42, N 5.05.
Gef. » 78.13, » 5.72, » 4.93.

p-Amido-benzalindandion.

Der *p*-Amidobenzaldehyd, der bei längerem Stehen eine innere Condensation eingeht und ein rothes, schwer lösliches, wenig reactionsfähiges Product bildet, muss zur Condensation erst depolymerisirt werden, indem er in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak wieder ausgefällt wird. Das so erhaltene Product ist nun alkohollöslich und reagirt in diesem Lösungsmittel ausgezeichnet mit Indandion. Auch das Zusammenschmelzen beider Ingredientien führt zur Vereinigung.

Das *p*-Amidobenzalindandion krystallisirt aus Alkohol in prachtvoll blau schimmernden Blättchen. In allen Lösungsmitteln zeigt es eine nicht unbedeutend geringere Löslichkeit als das dimethylirte Derivat; in Ligroïn ist es ganz unlöslich. Bei 247° schmilzt es unter Zersetzung. Tannirte Baumwolle, Wolle und Seide färbt es lebhaft goldgelb an.

0.2526 g Sbst.: 0.7122 g CO_2, 0.111 g H_2O.
$C_{16}H_{11}O_2N$. Ber. C 77.10, H 4.42, N 5.62.
Gef. » 76.79, » 4.78, » 5.62.

3'-Nitro-4'-dimethylamido-benzal-indandion.

Nitrodimethyl-*p*-amidobenzaldehyd wurde mit Indandion in molekularen Mengen entweder in alkoholischer Lösung erhitzt oder einfach zusammengeschmolzen. Die Condensation verläuft, ebenso wie die vorhergegangenen, nahezu quantitativ. Aus Alkohol schiesst der Körper in goldgelben Nadeln an. Am besten lässt er sich aus Eisessig umkrystallisiren. Sein Schmelzpunkt liegt bei 221°. Concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn mit hellgelber Farbe auf. Auf der Faser lässt er sich nicht mehr befestigen, weil durch die Nitrogruppe die Basicität der Dimethylamidogruppe soweit abgestumpft wird, dass er nicht mehr im Stande ist, Salze zu bilden.

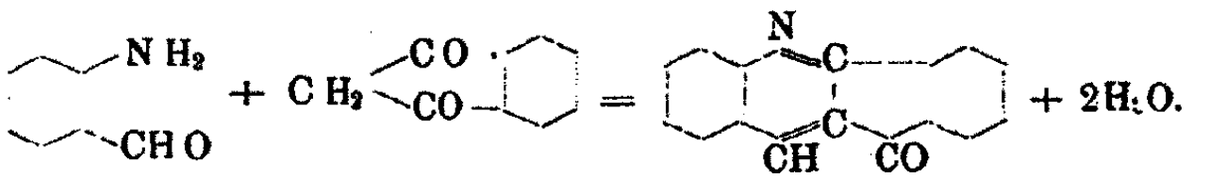
$C_{18}H_{14}N_2O_4$. Ber. N 8.69. Gef. N 8.73.

Condensation von *o*-Amidobenzaldehyd mit Indandion.

Durch die Condensation des Indandions mit *o*-Amidobenzaldehyd sollte ermittelt werden, welchen Einfluss in chemischer und tinctorieller Beziehung eine Amidogruppe in Orthostellung auf das untersuchte Chromogen ausübt.

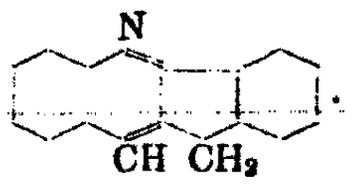
Werden äquimolekulare Mengen *o*-Amidobenzaldehyd und Indandion in alkoholischer Lösung zusammen erhitzt, so färbt sich die Lösung anfangs tiefroth, erbleicht allmählich und hinterlässt beim Einengen und Erkalten ein schwach gelbes Product. Vergleicht man diesen wenig gefärbten Körper mit dem intensiv rothen Paramidobenzalindandion, so erscheint es sehr unwahrscheinlich, dass beide Verbindungen nur durch Stellungsisomerie sich unterscheiden; es müssen zwischen beiden tiefer greifende Unterschiede bestehen.

Bedenkt man nun, dass Indandion einerseits leicht mit Benzaldehyd, andererseits mit Anilin reagirt, so wäre es nicht zu verwundern, wenn der *o*-Amidobenzaldehyd beide Reactionen zu gleicher Zeit zuliesse und zur Bildung eines Ringes Anlass gäbe, der in diesem Falle noch dadurch begünstigt wird, dass die geschlossene Kette sechsgliedrig ist.

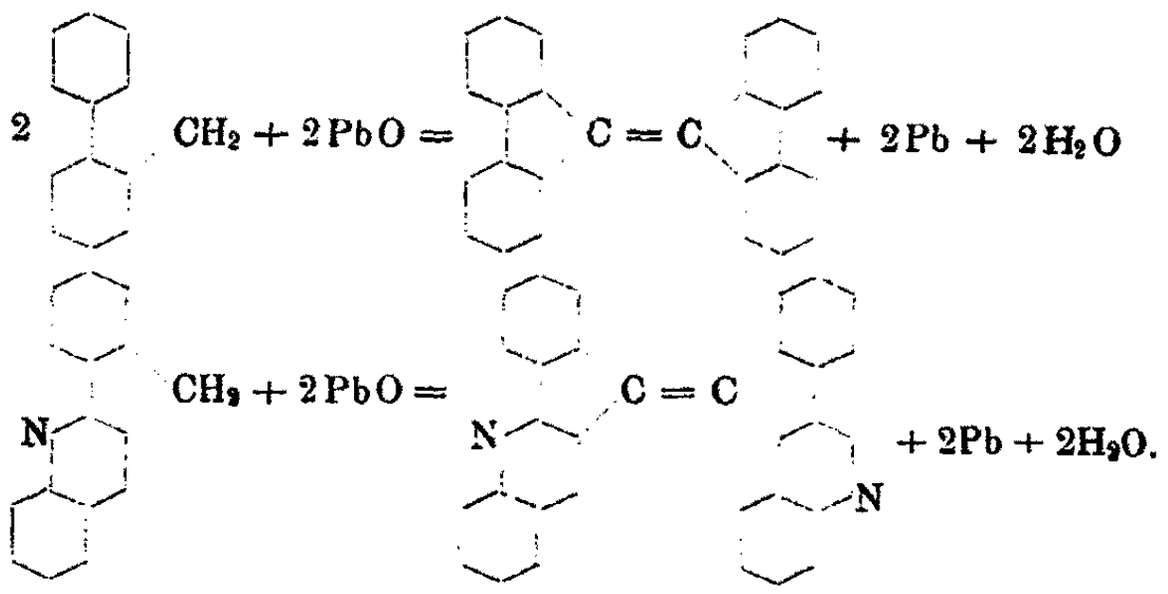


Bestätigt wird diese Ansicht durch die Analysenzahlen, welche auf einen Körper stimmen, der aus 1 Mol. Indandion und 1 Mol. Amidobenzaldehyd unter Austritt von 2 Mol. Wasser entsteht.

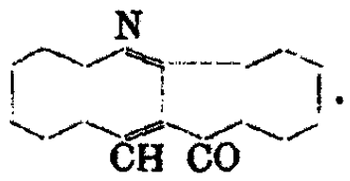
Unser Körper wäre dann aufzufassen als ein Fluorenketon, in welchem ein Benzolkern durch einen Chinolinkern ersetzt ist. Mit dieser Constitution im Einklang steht das ganze Verhalten des Körpers. Als ein Keton charakterisirt er sich dadurch, dass er mit Hydroxylamin ein Oxim, mit Phenylhydrazin und Nitrophenylhydrazin die entsprechenden Hydrazone liefert. Durch Destillation mit Zinkstaub erhält man aus dem Keton das Analogon des Fluorens,



Diese Verbindung liefert bei der Destillation mit Bleioxyd einen dem Graebe'schen rothen Kohlenwasserstoff, Bisdiphenylenäthen, analog constituirten Körper, der ebenfalls intensiv roth gefärbt ist.



Chinolylen-phenylen-keton,



Das Keton stellt man am besten dar, indem theoretische Mengen Indandion und *o*-Amidobenzaldehyd, innig vermischt — die Masse schmilzt schon beim Reiben unter Rothfärbung —, in einer Schale auf dem Wasserbade erhitzt werden. Es beginnt eine lebhafte Wasserentwickelung, nach deren Aufhören die ganze Masse zu einem Kuchen erstarrt. Nach wenigen Minuten ist diese schöne Reaction beendet und zwar mit quantitativer Ausbeute. Der Körper, aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 175.5°. In Wasser und Alkalien unlöslich, wird er von den üblichen organischen Solventien mit Leichtigkeit aufgenommen. In Folge des in ihm enthaltenen Chinolinkernes löst er sich, wenn auch nur schwierig, in mässig verdünnten Säuren.

0.2212 g Sbst.: 0.6754 g CO_2, 0.084 g H_2O. — 0.2124 g Sbst.: 12 ccm N (18°, 738 mm).

$C_{16}H_9ON$. Ber. C 82.19, H 4.11, N 6.06.
Gef. » 82.27, » 4.21, » 6.00.

Das *Oxim* des *Chinolylenphenylenketons*, $(C_{15}H_9N)C{:}N.OH$, erhält man durch dreistündiges Erhitzen von 1 g Keton mit 0.3 g salzsaurem Hydroxylamin bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, verfilzten Nädelchen und schmilzt bei 261° unter Zersetzung.

$C_{16}H_{10}ON_2$. Ber. N 11.38. Gef. N 11.52.

Das *Phenylhydrazon* bildet sich beim Erhitzen des Ketons mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung. Die Gegenwart eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure bewirkt eine momentane und quantitative

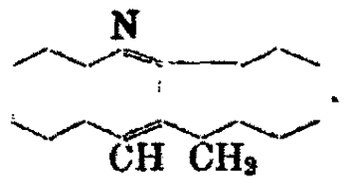
Condensation, während die Vereinigung in alkoholischer Lösung nicht vor sich gehen zu wollen scheint. Das Hydrazon krystallisirt aus Alkohol in schönen, goldgelben Nadeln und schmilzt bei 183°.

$C_{22}H_{15}N_3$. Ber. N 13.08. Gef. N 12.79.

Das Nitrophenylhydrazon bildet sich beim Erhitzen des Ketons mit *p*-Nitrophenylhydrazin in molekularen Mengen in alkoholischer Lösung; die Gegenwart eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure begünstigt den glatten Verlauf der Reaction. In Alkohol und Benzol löst sich das Nitrohydrazon nur wenig, besser in Eisessig, aus welchem es beim Erkalten als orange Krystallmasse ausfällt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 256°.

$C_{22}H_{14}N_4O_2$. Ber. N 17.11. Gef. N 17.00.

Chinolylen-phenylen-methan.



Wird das Keton mit viel überschüssigem Zinkstaub oder besser nach einer Vorschrift von Graebe mit einem Gemisch von gleichen Theilen Zinkstaub und Zinkoxyd im Verbrennungsrohr destillirt, so geht ein weisser, rasch erstarrender Körper über, der, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 166—167° zeigt. 6 g Keton ergaben 4.3 g Rohproduct; der neue Körper ist also mit einer Ausbeute von 75 pCt. der Theorie entstanden. Von Alkohol wird er in der Hitze leicht aufgenommen, ebenso von Aceton, Benzol, Aether, Eisessig.

$C_{16}H_{11}N$. Ber. N 6.45. Gef. N 6.63, 6.47.

Eine charakteristische Reaction des Chinolylenphenylenmethans besteht darin, dass es bei der Destillation mit Bleioxyd, ähnlich dem Fluoren, einen rothen Körper liefert, in welchem unzweifelhaft ein Analogon des Graebe'schen rothen Kohlenwasserstoffes vorliegt.

Derselbe wird näher untersucht.

Mülhausen i. E. Chemieschule.

383. Gust. Komppa: Die vollständige Synthese der Apocamphersäure resp. Camphopyrsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 5. Juli 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Seit 8 Jahren bin ich mit synthetischen Versuchen in der Campherreihe beschäftigt, wie auch aus einigen in diesen Berichten[1]) veröffentlichten Abhandlungen zu ersehen ist. Diese mühevollen und zeitraubenden Versuche haben bis vor Kurzem verhältnissmässig wenig Positives ergeben; jetzt aber ist es mir doch endlich gelungen, eine Säure synthetisch darzustellen, welche sicher die von Bredt[2]) für »Apocamphersäure« angegebene Constitution besitzt:

$$\begin{array}{l} CH_2\text{—}CH.COOH \\ | \qquad >C(CH_3)_2 \\ CH_2\text{—}CH.COOH \end{array}.$$

Und diese synthetische Säure ist nun wirklich identisch mit der Camphopyrsäure (Camphopyric acid), welche Marsh und Gardner[3]) bei dem Abbau des Camphens erhalten haben, und also auch mit der Säure, welche Wallach[4]) bei der Oxydation des Feuchocamphorons bekommen hat. Auch bei der Oxydation von »Terpentinhydrochlorid« entsteht dieselbe Säure[5]).

Der Weg, dessen ich mich bei dieser Synthese bedient habe, ist der Folgende:

Vor etwa zwei Jahren habe ich[6]) mitgetheilt, dass der Dimethylester der $\beta\beta$-Dimethylglutarsäure — welche nach meiner Methode (loc. cit.) auch in grösseren Quantitäten leicht darstellbar ist — sich mit Oxalsäureester zu einem krystallinischen Ester condensiren lässt. Der Ester war schon damals analysirt und ein Oxim daraus dargestellt, sodass man behaupten konnte, dass er durch folgende Dieckmann'sche Condensation entstanden war:

$$\begin{array}{l} COOR \\ | \\ COOR \end{array} \quad \begin{array}{l} H.CH.COOR \\ >C(CH_3)_2 \\ H.CH.COOR \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} CO\text{—}CH.COOR \\ | \qquad >C(CH_3)_2 \\ CO\text{—}CH.COOR \end{array} + 2\,R.OH.$$

Der Aethylester schmolz bei 98° und der Methylester bei 115—116°.

0.1575 g Methylester: 0.3170 g CO_2, 0.0780 g H_2O. — 0.1585 g Methylester: 0.3180 g CO_2, 0.0825 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_6$. Ber. C 54.54, H 5.78.
Gef. » 54.89, 54.72, » 5.50, 5.78.

[1]) Gust. Komppa, diese Berichte 29, 1619 [1896]; 32, 1421 [1899]; 33, 3530 [1900].

[2]) Chem. Zeitung 20, 842 [1896]. [3]) Journ. chem. Soc. 69, 74 [1896].

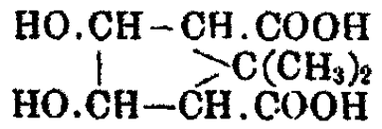
[4]) Ann. d. Chem. 300, 317 [1898]; 315, 291 [1901].

[5]) Gardner und Cockburn, Journ. chem. Soc. 73, 278 [1898].

[6]) Diese Berichte 32, 1421 [1899].

Die Ausbeuten waren aber so schlecht, dass ich von der Anwendung dieses Esters zur Synthese der Apocamphersäure resp. Camphersäure Abstand nehmen musste. Ganz dasselbe war bei Hrn. Dieckmann [1]) der Fall, der kurz nachher über denselben Körper berichtete. Erst vor einigen Monaten wurde diese Reaction von mir wieder aufgenommen, und durch eine systematische Bearbeitung gelang es mir, auch die Ausbeute bis beinahe auf die quantitative hinaufzutreiben.

Diesen »Diketo-Apocamphersäureester« habe ich dann mit ebenso guter Ausbeute zu der entsprechenden Dioxysäure:

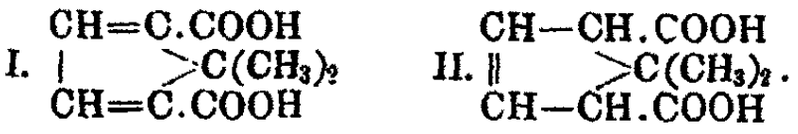


reduciren können.

Bei der Titrirung verbrauchten 0.1515 g dieser Oxysäure 14.00 ccm $^1/_{10}$-*n*.-Kalilauge, statt 13.90 ccm berechnete.

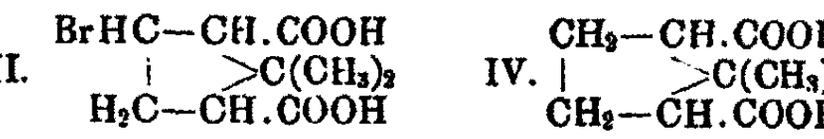
Ein getrocknetes Baryumsalz enthielt 39.35 Ba; berechnet 38.92.

Wurde nun die Dioxysäure mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.7) und wenig amorphem Phosphor längere Zeit gekocht, so entstand eine krystallinische Säure von Schmp. 203—209°, die ungesättigt war. Ich nehme, mit allem Vorbehalt, an, dass sie die Formel I besitzt.



Reducirt man wieder diese Säure mit Natrium und Amylalkohol, so erhält man eine andere ungesättigte Säure, die aller Wahrscheinlichkeit nach die Constitution II besitzt.

Sie krystallisirt gut, anscheinend in triklinen Tafeln, schmilzt bei 203—205°, reducirt Kaliumpermanganat und addirt Brom. Durch längeres Erhitzen mit Bromwasserstoff-Eisessig auf 120—130° gelang es mir, diese Säure in eine gesättigte Bromsäure III überzuführen. Und diese Letztgenannte giebt nun schliesslich durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig die lange ersehnte Bredt'sche Apo- resp. »Nor«-Camphersäure IV.



Sie schmolz zwischen 160—170°, reducirte nicht Kaliumpermanganat und erwies sich in allen Beziehungen als identisch mit der »Mesocamphopyric-Acid« von Marsh und Gardner [2]).

Durch Behandeln mit Acetylchlorid und Soda liess sie sich in zwei stereoisomere Componenten spalten; nämlich so, dass die *cis*-Apo-

[1]) Diese Berichte 32, 1933 [1899]. [2]) Journ. chem. Soc. 69, 79 [1896].

camphersäure in das entsprechende Anhydrid übergeführt wurde; dieses wurde dann durch Schütteln mit Sodalösung aus der unveränderten *trans*-Säure abgeschieden.

Das Anhydrid der *cis*-Apocamphersäure bildete, aus Chloroform-Ligroïn umkrystallisirt, stark glänzende, schöne Nädelchen vom Schmp. 174—175°. Es ist leicht löslich in Chloroform, schwerer in Aether und sehr schwer in kaltem Ligroïn und sublimirt unzersetzt.

Durch Kochen mit Natronlauge und Versetzen mit Salzsäure konnte man daraus die freie *cis*-Apocamphersäure erhalten. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in schönen, glasglänzenden, prismatischen Nadeln, die bei 203.5—204.5° schmelzen, aber schon ein wenig früher erweichen. Marsh und Gardner geben für ihre Camphopyrsäure den Schmp. 203—204° und Wallach wieder für seine Säure den Schmp. 202° an.

0.1180 g Sbst.: 0.2531 g CO_2, 0.0756 g H_2O. — 0.1454 g Sbst.: 0.0968 g H_2O.

$C_9H_{14}O_4$. Ber. C 58.07, H 7.53.
Gef. » 58.49, » 7.34, 7.40.

Das auf gewöhnliche Weise dargestellte Silbersalz ergab:

0.0575 g Sbst.: 0.0313 g Ag.

$C_9H_{12}O_4Ag_2$. Ber. Ag 54.00. Gef. Ag 54.43.

Auch die Titrirung bestätigte die Zusammensetzung der Säure: 0.0497 g verbrauchten 5.40 ccm $^1/_{10}$-*n*.-Kalilauge. Ber. 5.36 ccm.

Zur noch weiteren Charakterisirung wurde aus dem Anhydrid die entsprechende Anilsäure, $C_7H_{12}<\begin{matrix}CO.NH.C_6H_5\\COOH\end{matrix}$, dargestellt. Sie schmolz bei 211°.

Die *trans*-Apocamphersäure habe ich noch nicht genauer untersucht. Die reinste Probe davon schmolz bei 187.0—188.5°. Marsh und Gardner geben den Schmelzpunkt 190—191° an.

Die Uebereinstimmung der synthetischen Säure mit den aus Naturproducten erhaltenen geht aus folgender Tabelle hervor:

Schmp. für	Marsh u. Gardner (*cis*)	Wallach	Meine synthetische (*cis*)
die Säure	203—204°	202°	203.5—204.5°
das Anhydrid	178°	176—177°	174—175°
die Anilsäure	212°	211°	211°.

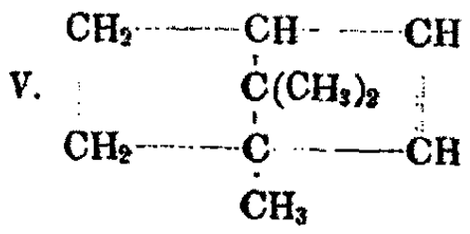
Die synthetische Säure ist deshalb direct vergleichbar (identisch) mit den aus Naturproducten dargestellten Säuren, weil die Letztgenannten — worauf schon Bredt[1]) aufmerksam gemacht hat — auf Grund der Symmetrie des Moleküls inactiv sind.

[1]) Chem. Zeitung **20**, 842 [1896].

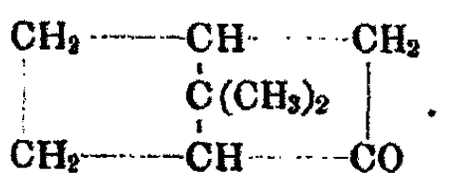
Ich will hier noch bemerken, dass ich später die Apocampher-säure auch direct aus der Dioxysäure durch Erhitzen mit Jodwasser-stoff unter ganz bestimmten Bedingungen erhalten habe; obgleich in geringerer Ausbeute. Die oben angeführten Reactionen verlaufen dagegen alle ziemlich glatt.

Durch diese Synthese ist nun die Constitution nicht nur für die Camphopyrsäure (auch Pyrocamphensäure genannt) resp. Apocampher-säure, sondern auch für andere wichtige Verbindungen der Campher- und Terpen-Chemie endgültig bewiesen worden, wie z. B. für das Camphen V und für das Fenchocamphoron (das »wahre niedere Homologe des Camphers«[1]) VI.

V.



VI.



Die geistreichen theoretischen Entwickelungen von Bredt über die Camphergruppe überhaupt haben hierdurch die beweiskräftigste Stütze erhalten.

Die hier vorläufig mitgetheilten Versuche werden weitergeführt und demnächst ausführlicher beschrieben.

Ebenso werde ich versuchen, auf analoge Weise zur gewöhnlichen Camphersäure zu gelangen.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Mag. Phil. A. Karvonen, sage ich für seine eifrige und geschickte Hülfe auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Helsingfors (Finland), im Juni, Laborat. des Polytechnicums.

---

384. St. v. Kostanecki, L. Paul und J. Tambor: Synthese des 3-Oxychromons.

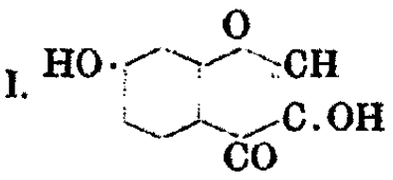
(Eingegangen am 10. Juli 1901.)

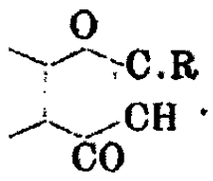
Die Erkenntniss des von Schall und Dralle erhaltenen Oxydationsproductes des Brasilins als 3-Oxychromonol (I) liess es erwünscht erscheinen, die Chromongruppe systematisch auszubauen, um eine künftige Synthese des Brasilins und des Hämatoxylins anzubahnen.

---

[1]) Wallach, Ann. d. Chem. 300, 318 [1898].

Ueber Synthesen in der Chromongruppe haben wir bereits mehrmals berichtet[1]). Die von uns bisher dargestellten Chromonderivate besassen aber alle im γ-Pyronkerne an der Stelle β Alkylgruppen, leiteten sich somit von β-Alkylchromonen (II) ab, während das Oxydationsproduct des Brasilins ein Derivat des Chromons selbst ist.

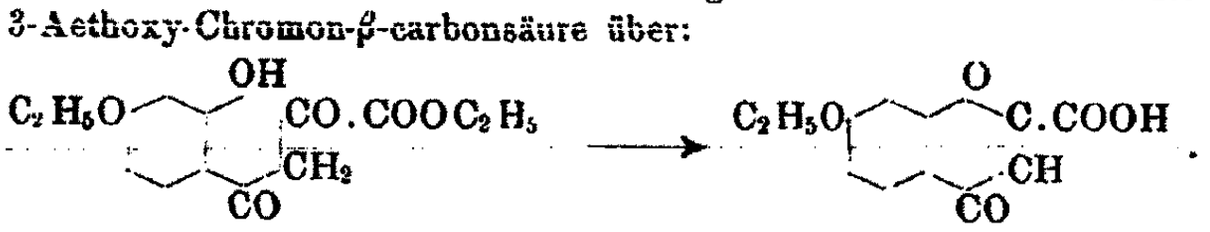
I. 

II. 

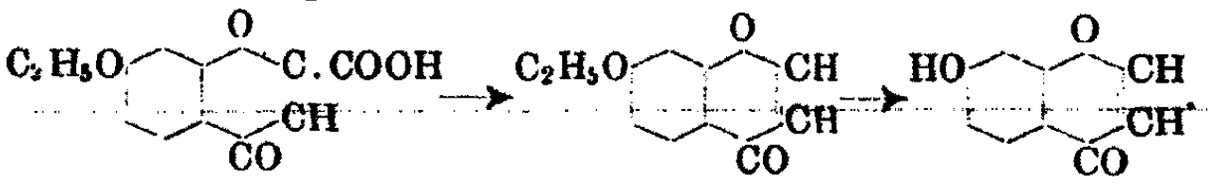
Da uns aber gerade diejenigen Chromonderivate interessirten, die dem Brasilinoxydationsproducte möglichst nahe stehen würden, so haben wir nach einem Wege gesucht, um auch die in der β-Stellung nicht substituirten Chromonderivate zugänglich zu machen.

Von den negativen Ergebnissen möchten wir hier angeben, dass der Oxalsäurediäthylester sich zwar mit Resacetophenondiäthyläther, mit Chinacetophenondiäthyläther und mit Phloracetophenontrimethyläther zu β-Diketonen paaren lässt, indessen gelingt es nicht, dieselben mit derselben Leichtigkeit wie andere *o*-Aethoxy-β-Diketone durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Chromonderivate überzuführen. Wir erhielten stets roth gefärbte Producte, die schwer zu reinigen waren.

Erst die Beobachtung, dass auch Resacetophenon**mono**äthyläther sich bei Gegenwart von metallischem Natrium mit Oxalsäurediäthylester zu einem β-Diketon paaren lässt, ermöglichte uns, das 3-Oxychromon in glatter Weise darzustellen. Das aus Resacetophenonmonoäthyläther und Oxalsäureester gewonnene β-Diketon geht nämlich beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Salzsäure leicht in die 3-Aethoxy-Chromon-β-carbonsäure über:



Die 3-Aethoxy-Chromon-β-carbonsäure verliert beim Schmelzen Kohlendioxyd und liefert das 3-Aethoxychromon, welch' Letzteres sich durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure entalkyliren lässt und das 3-Oxychromon ergiebt:



[1]) **Bloch** und **Kostanecki**, diese Berichte **33**, 471 [1900] und **33**, 1998 [1900]; **Crivelli** und **Kostanecki**, diese Berichte **33**, 2512 [1900]; **Kostanecki** und **Różycki**, diese Berichte **34**, 102 [1901]; **Kostanecki** und **Tambor**, diese Berichte **34**, 1693 [1901].

2.4-Diäthoxy-Benzoylbrenztraubensäureäthylester,

$(C_2H_5O)_2C_6H_3(1)CO.CH_2.CO.COOC_2H_5$.

Zu einer lauwarmen Lösung von 2 g Resacetophenondiäthyläther in 5 g Oxalsäureester setzt man 0.5 g granulirtes Natrium hinzu. Die Reaction tritt sofort ziemlich heftig ein. Nach dem Erkalten erhält man eine gelbe Masse, die in mit Essigsäure angesäuertes Wasser eingetragen wird. Der abgeschiedene Körper ist schwer löslich in Alkohol und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in gelb gefärbten Nadeln, die bei 152° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt wird.

$C_{16}H_{20}O_6$. Ber. C 62.33, H 6.49.
Gef. » 62.25, » 6.60.

Der

2.5-Diäthoxy-Benzoylbrenztraubensäureäthylester,

$(C_2H_5O)_2C_6H_3(1)CO.CH_2.CO.COOC_2H_5$,

wurde aus Chinacetophenondiäthyläther und Oxalsäureester in derselben Weise, wie das eben beschriebene β-Diketon, dargestellt. Es ist leicht löslich in warmem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten der alkoholischen Lösung in gelben Prismen, die bei 90° schmelzen. Die hier ziemlich intensive gelbe Farbe wird wohl der ganz reinen Verbindung nicht zukommen; wir konnten sie jedoch selbst durch mehrfaches Umkrystallisiren nicht entfernen.

$C_{16}H_{20}O_6$. Ber. C 62.33, H 6.49.
Gef. » 61.99, » 6.54.

2.4.6-Trimethoxy-Benzoylbrenztraubensäureäthylester,

$(CH_3O)_3C_6H_2(1)CO.CH_2.CO.COOC_2H_5$.

Schwach gelbliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol), die bei 80° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.

$C_{15}H_{18}O_7$. Ber. C 58.06, H 5.80.
Gef » 58.11, » 5.93.

Einwirkung des Oxalsäurediäthylesters auf Resacetophenonmonoäthyläther.

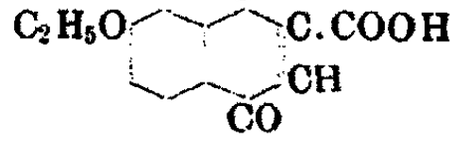
4-Aethoxy-2-Oxy-Benzoylbrenztraubensäureäthylester,

$(C_2H_5O)(HO)C_6H_3(1)CO.CH_2.CO.COOC_2H_5$.

Beim Zusatz von 0.5 g granulirtem Natrium zu einer lauwarmen Lösung von 2 g Resacetophenondiäthyläther in 5 g Oxalsäurediäthylester tritt sofort eine Reaction ein, und man erhält nach dem Erkalten eine gelblich gefärbte Masse, die in verdünnte Essigsäure eingetragen

wird. Der abgeschiedene Niederschlag krystallisirt aus Alkohol in weissen, gut ausgebildeten Prismen, die bei 99—100° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid schmutzig roth gefärbt wird.

$C_{14}H_{16}O_6$. Ber. C 60.00, H 5.71.
Gef. » 59.67, » 5.87.

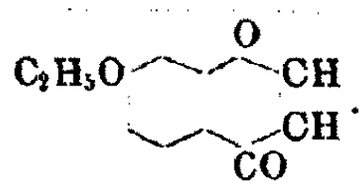
3-Aethoxychromon-β-carbonsäure, 

Wird eine alkoholische Lösung des 4-Aethoxy-2-Oxy-Benzoylbrenztraubensäureäthylesters mit Salzsäure (1.19) versetzt und am Rückflusskühler gekocht, so beginnt nach einiger Zeit ein voluminöser Niederschlag sich abzuscheiden, dessen Menge rasch zunimmt. Der abfiltrirte Körper krystallisirt aus Alkohol in zu Rosetten gruppirten, prismatischen Nadeln, die bei 234° unter Kohlensäureentwickelung schmelzen.

$C_{12}H_{10}O_5$. Ber. C 61.54, H 4.27.
Gef. » 61.84, 61.50, » 4.56, 4.48.

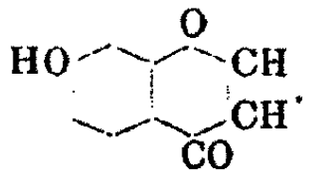
Die 3-Aethoxychromon-β-carbonsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe ohne Fluorescenz. Sie löst sich in warmer Sodalösung und liefert ein aus Wasser in weissen, langen, büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Natriumsalz, durch welches sich die Säure sehr gut reinigen lässt (Analyse II).

$C_{12}H_9NaO_5$. Ber. Na 8.93. Gef. Na 8.60.

3-Aethoxychromon, 

Erhitzt man die 3-Aethoxychromon-β-carbonsäure über freier Flamme zum Schmelzen, so findet stürmische Kohlensäureentwickelung statt, und es entsteht das 3-Aethoxychromon. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in sehr langen Nadeln vom Schmp. 120—121°. Beim Eintragen der Krystalle in concentrirte Schwefelsäure erhält man eine farblose Lösung, die eine schöne violetblaue Fluorescenz besitzt.

$C_{11}H_{10}O_3$. Ber. C 69.47, H 5.27.
Gef. » 69.21, » 5.50.

3-Oxychromon, 

Das 3-Aethoxychromon lässt sich durch längeres Kochen mit Jodwasserstoffsäure (1.9) entmethyliren und liefert das 3-Oxychromon, welches aus Wasser in weissen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen vom Schmp. 218° krystallisirt.

In Natronlauge ist es leicht löslich; die Lösung ist farblos und fluorescirt nicht. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie sein Aethyläther.

$C_9H_6O_3$. Ber. C 66.66, H 3.70.
Gef. » 66.42, » 3.86.

Die Untersuchung des 4-Aethoxy-2-Oxy-Benzoylbrenztraubensäure-äthylesters wird fortgesetzt.

Bern, Universitätslaboratorium.

385. **W. Manchot und O. Wilhelms: Ueber Superoxyde des Eisens und die katalytische Wirkung der Eisensalze.**

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Göttingen.]

Eingegangen am 9. Juli 1901; mitgeth. in der Sitzg. von Hrn. A. Rosenheim.)

Eine vor Kurzem von J. Brode [1]) veröffentlichte Abhandlung nöthigt mich, leider schon jetzt von einer Untersuchung Mittheilung zu machen, die ich lieber zuvor auf eine viel breitere experimentelle Basis gestellt hätte.

Vor Kurzem habe ich gezeigt [2]), dass bei der Oxydation von Ferroverbindungen durch freien Sauerstoff auf 1 Atom Eisen 1 Atom Sauerstoff verbraucht wird, was am einfachsten durch die Annahme eines primär entstehenden Superoxydes FeO_2 zu erklären ist [3]).

Lässt man diese Erklärung zu, so folgt daraus fast mit Nothwendigkeit, dass auch bei der Einwirkung anderer Oxydationsmittel auf Ferroverbindungen ein Superoxyd entstehen muss, und es liegt sehr nahe, in dessen intermediärem Auftreten die Ursache der beschleunigenden Wirkung von Eisensalzen zu suchen, welche bei Oxydationsprocessen so häufig beobachtet worden ist.

[1]) Zeitschr. für phys. Chem. 37, 257.
[2]) Zeitschr. für anorg. Chem. 27, 420.
[3]) Hier und im Folgenden soll die Formel nur die Oxydationsstufe bezeichnen, nicht etwa eine Verbindung von dieser Zusammensetzung.

Die Wichtigkeit dieser katalytischen Vorgänge, und speciell solcher, an denen Eisensalze betheiligt sind, hat namentlich Ostwald des Oefteren hervorgehoben und theils selbst Studien darüber angestellt, theils seine Schüler zu solchen veranlasst [1]). In diesen Arbeiten haben die betreffenden Forscher meist das Hauptgewicht auf die Beobachtung des zeitlichen Verlaufes der Reaction gelegt und diesen mit bewundernswerther Exactheit messend verfolgt.

Die Möglichkeit, dass die Ursache dieser katalytischen Beschleunigungen Zwischenreactionen seien, ist dabei zwar häufig von allgemeineren Gesichtspunkten aus in den Bereich der Erwägungen gezogen; experimentell aber war der Gedanke, dass es sich um intermediäre Eisen-Superoxyde handle, als ich diese Untersuchung begann, bisher kaum verfolgt worden.

J. Wagner [2]), welcher die katalytische Wirkung von Ferrosalzen auf die Reaction zwischen Kaliumpermanganat und Salzsäure studirt hat, erwähnt zwar die Bemerkung Zimmermann's [3]), dass Permanganat Eisenoxydul wahrscheinlich zunächst zu einem Superoxyd oxydire, ohne dieser Anschauung direct zu widersprechen, aber auch ohne ihr beizupflichten; vielmehr gelangt dieser Autor zu dem Schluss, dass »der Mehrverbrauch von Permanganat bei der Reaction zwischen Letzterem und Salzsäure bei Gegenwart von Eisensalzen (Ferrosalzen) wahrscheinlich auf der vorübergehenden Bildung und raschen Oxydation einer Ferrochlorwasserstoffsäure beruhe.«

Dagegen hat Brode in der oben erwähnten Abhandlung hinsichtlich der beschleunigenden Wirkung von Eisensalzen auf die Reaction zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodwasserstoff die Vermuthung ausgesprochen, dass sie durch eine Anlagerung von Wasserstoffsuperoxyd an die Eisenverbindung verursacht werde.

In keinem Falle aber wurde bisher meines Wissens eine bestimmte höhere Oxydationsstufe des Eisens als Ursache der Reactionsbeschleunigung ermittelt. Da ich nun bei der Einwirkung von freiem Sauerstoff auf Ferroverbindungen die intermediäre Entstehung des Superoxydes FeO_2 beobachtet hatte, hielt ich mich nicht nur für berechtigt, sondern sogar für verpflichtet, diese Angabe durch experimentelle Prüfung der daraus zu ziehenden Schlussfolgerungen weiter zu stützen.

---

[1]) Vergl. unter Anderem: Ostwald, Zeitschr. für phys. Chem. 2, 140; Price, Zeitschr. für phys. Chem. 27, 485; Brode, a. a. O; J. Wagner, Zeitschr. für phys. Chem. 28, 33; Bredig und Müller v. Berneck, Zeitschr. für phys. Chem. 31, 280. — Vergl. ferner namentlich Jorissen und Reicher, Zeitschr. für phys. Chem. 31, 142 und die Literatur ebenda.

[2]) Zeitschr. für phys. Chem. 28, 61, 78. [3]) Ann. d. Chem. 213, 307.

Ich hatte deshalb Hrn. O. Wilhelms veranlasst zu untersuchen, ob dieses Superoxyd FeO_2 auch sonst auftritt, wo Anzeichen für die intermediäre Bildung eines Eisensuperoxyds vorhanden sind, oder ob in solchen Fällen die Oxydationsstufe des Zwischenproductes mit dem oxydirenden Agens wechselt.

Dabei ging ich von folgenden Gesichtspunkten aus:

Oxydirt man Eisenoxydulhydrat mit freiem Sauerstoff, so wird (bei Zimmertemperatur) nur $^1/_2$ Atom aufgenommen; in Gegenwart einer Substanz, welche den Superoxydsauerstoff abfängt, aber 1 Atom. Ich suchte deshalb nach einer Reaction zwischen Eisenoxydul und einem anderen Oxydationsmittel, bei der sich ebenfalls ein solcher »Acceptor«[1]) anwenden liesse. Dafür erschien die von Schönbein angegebene Einwirkung von H_2O_2 auf $FeSO_4$ bei Gegenwart von Jodkalium[2]) besonders geeignet, weil Wasserstoffsuperoxyd für sich allein auf Jodkalium in verdünnter neutraler Lösung nur sehr langsam einwirkt[3]).

Experimenteller Theil.

1. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Ferrosulfat bei Gegenwart von Jodkalium in neutraler Lösung.

Obgleich der Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd durch Jodkalium und Ferrosulfat, wie ihn Schönbein angegeben hat, in allen Lehrbüchern aufgeführt und von vielen Autoren als Beispiel einer katalytischen Reaction citirt wird, scheint noch Niemand ermittelt zu haben, wie gross denn eigentlich der ganze Umsatz bei der Reaction ist, d. h. wie viel Jod im Verhältniss zum angewandten Eisen und Wasserstoffsuperoxyd frei wird.

Wir haben zunächst versucht, das abgeschiedene Jod direct zu titriren. Zu diesem Zweck verdünnten wir eine abgemessene Menge ca. $^1/_{10}$-norm. Wasserstoffsuperoxyds, welches mit Baryumcarbonat neutralisirt und im Vacuum destillirt war, mit 2—6 L Wasser, gaben sodann etwa 60 ccm ca. $^2/_{10}$-norm. Jodkalium hinzu und endlich eine abgemessene Menge einer $^1/_{10}$-norm. Lösung von Ferroammoniumsulfat. Die Titration geschah mit $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat (eventl. unter Rücktitration mit $^1/_{10}$-norm. Jodlöung). Die verwendete Stärke enthielt keinen Zusatz[4]).

Auf diese Weise wurde zunächst Folgendes mit Sicherheit ermittelt:

---

[1]) Engler, diese Berichte 33, 1097 [1900].

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 79, 66 [1860].

[3]) Schöne, Ann. d. Chem. 195, 232.

[4]) Ein Zusatz von Chlorzink schien einen wenn auch schwachen Einfluss auf das Resultat zu haben.

1. Die Reaction ist keine katalytische, sondern der scheinbar katalysirende Stoff wird verbraucht. Eisenhydroxyd (oder basisches Sulfat) scheidet sich aus, und damit erreicht die Jodabscheidung ihr Ende.

2. Das intermediäre Eisensuperoxyd liegt sicher höher als FeO_2. Denn wenn man nur 1 Mol.-Gew. Wasserstoffsuperoxyd zusetzt, enthält die Flüssigkeit nach dem Wegtitriren des Jods noch immer Ferrosulfat, welches sowohl durch Ferricyankalium (nach dem Ansäuern), als dadurch leicht nachgewiesen werden kann, dass weiterer Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd auf's Neue Jod frei macht. Ferrosulfat war erst dann nicht mehr vorhanden, wenn das Wasserstoffsuperoxyd, sei es auf einmal, sei es successive unter Wegtitriren des Jods zugefügt, ca. $1^1/_2$ Mol.-Gew. betrug. Genau liess sich letztgenannte Zahl auf diese Weise nicht feststellen.

Das verbrauchte Thiosulfat stimmte hierbei meist ziemlich genau auf 2 Aequivalente Jod pro 1 Atom Eisen.

Berechnet für J_2 18.4 ccm, verbraucht 18.6 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat,
» 19.4 » » 19.3 »
» 18.5 » » 18.1 »
» 18.5 » » 18.5 ».

Dies war verdächtig; denn nach den früheren Erfahrungen mit Acceptoren[1]) war zu erwarten, dass die secundäre Reaction — Einwirkung von Eisensuperoxyd auf noch vorhandenes Ferrosalz — nicht vollständig vermieden werden könne. Wenn die frei werdende Jodmenge überhaupt in einem bestimmten Aequivalentverhältniss zu dem angewandten Ferrosalz steht, so mussten deshalb die gefundenen Jodzahlen etwas unterhalb der hierfür nöthigen Menge bleiben.

In der That sind diese Zahlen mit einem Fehler behaftet, daher rührend, dass die Jodstärke nicht die ganze Flüssigkeit homogen färbt, sondern sich an die suspendirten Eisenoxydtheilchen anhängt und in dieser Form nur langsam und unscharf mit Thiosulfat reagirt.

Man erhält deshalb zu hohe Werthe, wie sich schliesslich bei dem folgenden, unseres Erachtens einwandfreien Verfahren zeigte, als zwar wie vorher neutrales Jodkalium, Wasserstoffsuperoxyd und Ferroammoniumsulfat zur Reaction mit einander gebracht, aber vor dem Titriren mit Salzsäure angesäuert wurde.

Titrationen:

Nr. 1. Aequivalentverhältniss der angewandten Mengen.

20 ccm Ferroammoniumsulfat ($^1/_{10}$ Mol. in 1000 ccm) verbrauchten 15.4 ccm Permanganat. 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd verbrauchen 10.75 ccm Permanganat.

[1]) Vergl. Manchot, Zeitschr. für anorgan. Chem. 27, 423.

20 ccm Ferrolösung erfordern somit 14.32 ccm Wasserstoffsuperoxyd für $^1/_2$ O.

10 ccm Permanganat machten eine Jodmenge frei, die von 12.5 ccm Thiosulfat entfärbt wurde[1]).

1 Aequivalent Jod entspricht somit 9.63 ccm Thiosulfat für 10 ccm Ferrolösung.

Angewandt H_2O_2	Fe″	Verbraucht Thiosulfat	Berechnet für J_2
28.65 ccm = 2 Mol.	10 ccm	17.82	19.25

Nr. 2—4. Aequivalentverhältniss.

20 ccm Ferrolösung verbrauchten 15.35 ccm Permanganat.
10 » Wasserstoffsuperoxyd verbrauchten 10.75 ccm Permanganat.
20 » Ferrolösung erfordern somit 14.28 ccm H_2O_2 für $^1/_2$ O.

	Angewandt H_2O_2	Fe″	Verbraucht Thiosulfat	Berechnet für J_2
Nr. 2.	28.55 ccm = 2 Mol.	10 ccm	17.6	19.2
» 3.	27.1 » = 1.9 »	10 »	17.4	19.2
» 4.	27.1 » = 1.9 »	10 »	17.65	19.2

Nr. 5—6. Aequivalentverhältniss.

20 ccm Ferrolösung verbrauchen 15.8 ccm Permanganat.
10 » Wasserstoffsuperoxyd verbrauchen 10.3 ccm Permanganat.
20 » Eisen erfordern somit 15.34 ccm H_2O_2 für $^1/_2$ O.
10 » Permanganat machten eine Jodmenge frei, die von 12.55 ccm Thiosulfat entfärbt wurde.

1 Aequivalent Jod entspricht somit 9.9 ccm Thiosulfat.

	Angewandt H_2O_2	Fe″	Verbraucht Thiosulfat	Berechnet für J_2
Nr. 5.	29.8 ccm = 1.9 Mol.	10 ccm	18.85	19.8
» 6.	29.8 » = 1.9 »	10 »	18.95	19.8

Nr. 7—8. Aequivalentverhältniss.

10 ccm Ferrolösung verbrauchten 9.3 ccm Permanganat.
10 » Wasserstoffsuperoxyd verbrauchten 10.68 ccm Permanganat.
10 » Permanganat machten eine Jodmenge frei, die von 10.52 ccm Thiosulfat entfärbt wurde.

	Angewandt H_2O_2	Fe″	Verbraucht Thiosulfat	Berechnet für J_2
Nr. 7.	27.8 ccm = 2 Mol.	8 ccm	14.75	15.65
» 8.	34.8 » = 2 »	10 »	18.6	19.56

Bei den vorstehenden Titrationen wurde das Wasserstoffsuperoxyd in ca. 2700 ccm Wasser vertheilt, 60 ccm $^2/_{10}$-*n*.-Jodkalium zugefügt und das Ferrosalz tropfenweise im Laufe von ca. $^1/_2$ Minute zugegeben. Währenddessen wurde sehr gut gerührt. Letzteres ist wesentlich, weil Controllversuche zeigten, dass jede locale Anhäufung des Ferrosulfats die freiwerdende Jodmenge verkleinert.

[1]) Vergl. Volhard, Ann. d. Chem. 198, 333.

Nach dem Zusatz des Ferrosalzes wurde bei Nr. 1—4 ca. 1 Minute, bei Nr. 5—8 ca. 2½ Minuten gewartet, damit alles Ferrosalz sicher oxydirt war (vergl. unten), darauf angesäuert und möglichst rasch austitrirt.

Versuchstemperatur: bei Nr. 1—4 Zimmertemperatur = ca. 19° (Nr. 4 gemessen zu 19.6°); bei Nr. 5—8: 0° (Eis in der Flüssigkeit).

Um den Einfluss der Nebenreactionen auf die vorstehenden Resultate beurtheilen zu können, haben wir Controllversuche unter gleichen Bedingungen angestellt, welche Folgendes ergaben: Ferrosulfatlösung giebt mit Jodkalium keine Jodabscheidung, Jodkalium mit Wasserstoffsuperoxyd in neutraler Lösung während der in Betracht kommenden Zeit zwar eine Bläuung, dieselbe entspricht aber nur ca. 0.05—0.1 ccm Thiosulfat[1]). Etwa ebenso gering ist die Jodabscheidung, welche das unverbrauchte Wasserstoffsuperoxyd und das entstandene Eisenoxyd während des Austitrirens bewirkten.

Die gesammte, auf diese Nebenreactionen zu rechnende Jodmenge ist auf etwa 0.2 ccm $^1/_{10}$-Thiosulfat zu schätzen.

Es werden somit auf 1 Fe''-Atom 2 Aequivalente Sauerstoff zur Oxydation von Jodkalium verbraucht. Da noch 1 Aequivalent Sauerstoff für den Uebergang von Eisenoxydul in Oxyd hinzukommt, ergiebt sich für das Superoxyd die Formel Fe_2O_5 oder ein Hyperjodid FeJ_5.

Ein anderes Aequivalentverhältniss zwischen FeO_2 und Fe_2O_5 liegend, und zwar näher an Fe_2O_5 als an FeO_2, würde recht complicirt werden und ist deshalb für eine so schnell verlaufende Reaction nicht sehr wahrscheinlich. Die Differenz zwischen dem für 2 Jodatome berechneten und dem gefundenen Thiosulfatverbrauch erklärt sich genügend durch secundäre Oxydation von Eisenoxydul durch Eisensuperoxyd.

Man kann statt eines Eisensuperoxydes auch eine Anlagerung von Wasserstoffsuperoxyd an Eisen-Oxydul oder -Oxyd ($Fe_2O_3 + 2H_2O_2$) annehmen. Nur bedarf es dann noch der speciellen Hypothese, dass das angelagerte Wasserstoffsuperoxyd besonders befähigt sei, Jod in Freiheit zu setzen, was bei einem Superoxyd oder spontan zerfallenden Hyperjodid ohne Weiteres plausibel ist.

2. Einwirkung von Ferrosulfat auf Wasserstoffsuperoxyd.

Dass Ferrosulfat erheblich mehr Wasserstoffsuperoxyd verbraucht, als für die Bildung von Eisenoxyd erforderlich ist, kann man auch ohne Benutzung von Jodkalium leicht feststellen.

---

[1]) s. a. Schöne, Ann. d. Chem. 195, 228.

Hr. Brode [1]) kommt wie früher Traube [2]) zu dem Schluss, dass Wasserstoffsuperoxyd und Ferrosulfat nicht neben einander existiren können.

Dem haben wir folgende Beobachtungen entgegen zu halten. Lässt man bei Zimmertemperatur $^1/_2$ Mol.-Gew. oder nur wenig mehr Wasserstoffsuperoxyd in Ferrosulfat einlaufen, so findet man allerdings am Ende der Operation meistens kein Ferrosalz mehr vor, die Flüssigkeit trübt sich schon lange, bevor alles Superoxyd zugesetzt ist. Ganz anders, wenn man umgekehrt Ferrosulfat in Wasserstoffsuperoxyd eintröpfelt.

Man findet dann bei Zimmertemperatur, auch wenn mehr als 0.5 (bis gegen 1.4) Mol. Wasserstoffsuperoxyd auf 1 Mol. Eisenoxydul angewandt wurden, am Ende je nach den Versuchsbedingungen grössere oder kleinere Mengen Ferrosalz vor (nachgewiesen mittels Ferricyankalium nach dem Ansäuern). Operirt man bei 0^0, so gelingt es leicht, in einer Portion der durch eiskalte Schwefelsäure entfärbten Flüssigkeit mit Ferricyankalium einen starken blauen Niederschlag, in einer anderen Portion mit Titansäure eine intensive, gelbe bis orangerothe Färbung zu erhalten, also Ferrosalz und Wasserstoffsuperoxyd neben einander nachzuweisen.

Auch wenn etwas mehr als $1^1/_2$ Mol. Wasserstoffsuperoxyd auf 1 Mol. Eisenoxyd angewandt wurden, konnten wir am Schlusse der Operation noch deutlich Ferrosalz auffinden — dann aber nur bei sehr raschem Operiren, während bei Anwendung einer kleineren Menge Wasserstoffsuperoxyd der Nachweis leicht gelingt [3]).

Beim Erwärmen verschwindet das Oxydul sehr rasch.

Mit Hülfe des Lunge'schen Nitrometers kann man sich leicht überzeugen, dass beim Vermischen von Ferrosulfat und Wasserstoffsuperoxyd sofort eine beträchtliche Menge Sauerstoff entwickelt wird.

Solche Mischungen geben daher beim Zurücktitriren mit [illegible]manganat sehr verschiedene Zahlen, je nach Art des Zusammengebens, Temperatur und Concentration:

Lässt man Ferrosulfat in etwas mehr als $1^1/_2$ Mol.-Gew. Wasserstoffsuperoxyd einfliessen (bei 0^0) und wartet dann ein wenig, damit sicher alles Ferrosalz oxydirt ist, ehe man zurücktitrirt, so ergiebt sich — zwar mit erheblichen Schwankungen aber doch unverkennbar —, dass die vom Ferrosalz verbrauchte Menge Wasserstoffsuperoxyd zwischen 1 und $1^1/_2$ Mol. Wasserstoffsuperoxyd liegt und zwar näher an $1^1/_2$

[1]) a. a. O., S. 973. [2]) Diese Berichte 17, 1063 [1884].

[3]) Mengen wie bei den obigen Titrationen. Volumen ca. 200—300 ccm. In sehr grosser Verdünnung, besonders in saurer Lösung gelingt der Nachweis auch bei Zimmertemperatur (vgl. unten).

als an 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd. Hierin sehen wir eine gewisse Stütze für die aus den Jodtitrationen abgeleitete Formel.

3. Einwirkung von Ferrisulfat auf Wasserstoffsuperoxyd.

Schönbein griff für seinen Wasserstoffsuperoxyd-Nachweis offenbar deshalb zum Oxydulsalz, weil nach seiner Auffassung dieses, indem es selbst in Oxyd überginge, eine andere Menge Wasserstoffsuperoxyd zur Oxydation des Jodkaliums anregen sollte.

In der That ist ein Oxydsalz hier nicht zu brauchen. Bei den obigen Versuchen war mit der Oxydation des Ferrosalzes die Jodabscheidung beendet, ebenso machte Ferriammoniumsulfat bei unseren Versuchen kein Jod frei unter Bedingungen und in einer Zeit, wo durch Ferrosalz zwei Aequivalente Jod abgeschieden wurden.

Zweifellos vermag aber auch das Ferrisalz Sauerstoff (bezw. H_2O_2) zu addiren. Dies geht aus längst bekannten Thatsachen hervor; namentlich spricht hierfür die von Spring[1]) beobachtete rasche Abnahme des Permanganattiters neutraler Gemische von Ferrisalz und Wasserstoffsuperoxyd[2]). Jedoch zerstört Ferrisalz Wasserstoffsuperoxyd langsamer als Ferrosalz. Unter Bedingungen und innerhalb Zeiten, wo Ferroammoniumsulfat mehr als nur die zum Uebergang in Oxyd erforderliche Menge verbrauchte, konnten wir mit Ferriammoniumsulfat versetztes Wasserstoffsuperoxyd noch unverändert wieder vorfinden.

Dementsprechend kann man sowohl Ferro- wie Ferri-Salz als Sauerstoffüberträger bei Oxydationen mit Wasserstoffsuperoxyd verwenden, wie dies namentlich von Fenton[3]), Cross, Bevan und Claude Smith[4]), sowie Ruff[5]) neuerdings geschehen ist.

Die verschiedene Wirkung von Oxydul- und Oxyd-Salz konnten wir durch folgenden Versuch feststellen:

Eine neutrale ca. $^1/_{10}$-norm. Wasserstoffsuperoxydlösung wurde durch einige Tropfen einer verdünnten Lösung von indigosulfosaurem Natrium stark blau gefärbt. Diese Mischung behielt ihre Färbung längere Zeit bei. Eine mit der Pipette entnommene Probe derselben wurde mit einem Tropfen $^1/_{10}$-Ferroammoniumsulfat versetzt:

---

[1]) Bull. de l'Acad. Royale de Belgique [3] 30, 32 [1895].

[2]) s. a. Jannasch, Gewichtsanalyse. Leipzig 1897. S. 40. Das durch wasserstoffsuperoxydhaltiges Ammoniak gefällte Eisenhydroxyd besitzt andere Eigenschaften wie das durch Ammoniak allein gefällte. Dieser Umstand weist darauf hin, dass es auf ganz andere Weise — nämlich durch Zersetzung eines Peroxydes — entstanden ist.

[3]) Journ. Chem. Soc. 65, 899 [1895] und folgende Jahrgänge.

[4]) Proc. Chem. Soc. 1897—98, 115.

[5]) Diese Berichte 31, 1573 [1898] und folgende Jahrgänge.

Entfärbung fast momentan (nach 2—3 Sec.). Eine gleiche Probe, mit $^1/_2$ ccm $^1/_{10}$-Ferriammoniumsulfat *versetzt*, *entfärbte* sich ebenfalls, aber erst nach 40 Secunden[1]).

4. Verhalten in saurer Lösung.

Der Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd vermittelst Jodkalium und Ferrosulfat wird bei Gegenwart freier Säure unsicher; die Jodabscheidung wird verzögert[2]). Brode, welcher die Reaction speciell in saurer Lösung studirt hat, ist der Ansicht, es mache keinen Unterschied, ob man Ferro- oder Ferri-Salz verwende, das Wirksame seien nur die Ferri-Ionen[3]); auch scheint er der Meinung zu sein, dass die Wirkung des Ferrosalzes in saurer Lösung nur auf dessen vorhergehender Oxydation zu Ferrisalz beruhe. Nun wird aber Ferrosulfat, wie oben gezeigt, gar nicht direct zu Ferriverbindung, sondern primär zu einem Superoxyd oxydirt, welches Sauerstoff direct abspaltet oder je nach den Bedingungen an andere vorhandene Substanzen, wie überschüssiges Ferrosalz, Indigosulfosäure etc., abgiebt und dadurch erst in das resultirende Oxyd übergeht. Dem entsprechend ist auch in saurer Lösung eine starke Anfangswirkung des Oxyduls vorhanden.

Aequivalentverhältniss wie oben bei No. 5.

Wasser	Temp.	H_2O_2	JK	Ferrosalz	HCl
2700	19.6°	27.1 ccm	60 ccm $^2/_{10}$-n	10 ccm	100 ccm $^1/_{10}$-n
		entspr. 1.9 Mol.			

Thiosulfat verbraucht

9.5 ccm[4])	in 3—3.5 Min.	16.7 ccm	in 11 Min.
12.9 »	» 7 »	19.5 »	» 14.5 » .

Bei paarweise angestellten Parallelversuchen wurde die Anfangswirkung von Ferriammoniumsulfat von der Wirkung einer äquivalenten Ferroammoniumsulfatlösung erheblich übertroffen.

Wasser	Temp.	H_2O_2	$^2/_{10}$-JK	$^1/_{10}$-F‴.	$^1/_{10}$-HCl	Thiosulfat
2700	21.3°	33.2	60 ccm	10 ccm	180.6 ccm	2.95 ccm nach $1^1/_2$ Min.
		entspr. 2 Mol.				

Wasser	Temp.	H_2O_2	$^2/_{10}$-JK	$^1/_{10}$-Fe″	$^1/_{10}$-HCl	Thiosulfat
2700	21.3°	33.2	60 ccm	10 ccm	180.6 ccm	6.64 ccm nach $1^1/_2$ Min.
		entspr. 2 Mol.				

Freilich wird man auch Bedingungen herstellen können, wo die Wirkung von Ferro- und Ferri-Salz gleich ist, indem man

[1]) Mit Ferrosalz hat Schönbein den Versuch bereits ausgeführt. Journ. f. prakt. Chemie 79, 69 [1860].

[2]) Schönbein, a. a. O. Traube, diese Berichte 17, 1062.

[3]) a. a. O. S. 271, S. 273.

[4]) Vgl. dagegen obige Versuche No. 1—4.

die Wirkung des Ferrosalzes auf den Wirkungsgrad der Ferriverbindung herabdrückt.

Wasserstoffsuperoxyd, Jodkalium, Säure und Eisensalz zusammengebracht stellen also ein ziemlich verwickeltes System vor.

Wir kennen folgende, in demselben neben einander herlaufende Reactionen: 1. Oxydation von Ferroverbindung zum Superoxyd, verzögert durch Säure, 2. Oxydation von Ferriverbindung, ebenfalls verzögert durch Säure. Beide Vorgänge bedingen Verbrauch von Wasserstoffsuperoxyd und Abscheidung von Jod. 3. Reduction des Oxydes ebenfalls unter Jodabscheidung. Das so entstehende Oxydul reagirt nach 1. auf's Neue. 4. Directe Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Jodwasserstoff, ebenfalls unter Jodabscheidung.

Durch das Wechselspiel dieser Zwischenvorgänge wird die Reaction in saurer Lösung eine katalytische, während bei Anwendung neutraler Agentien die Wirkung von Ferrosulfat keine katalytische ist, sondern einen Endpunkt hat.

Ob der Antheil jedes einzelnen der eben angeführten Processe im speciellen Falle grösser oder kleiner ist, wird ganz von den Versuchsbedingungen abhängen.

Worauf beruht aber die Verzögerung der Jodabscheidung in saurer Lösung?

Hier sind zunächst folgende Thatsachen hervorzuheben:

Setzt man bei dem oben angegebenen Versuch der Mischung von indigosulfosaurem Natrium und Wasserstoffsuperoxyd Salzsäure zu, so wird die entfärbende Wirkung sowohl des Ferro- wie des Ferri-Salzes stark verzögert.

Ferner: der Titer einer Wasserstoffsuperoxydlösung, die mit Ferrisalz versetzt ist, nimmt viel langsamer ab, wenn dieselbe freie Säure enthält, als wenn dies nicht der Fall ist.

I. 100 ccm $^1/_{10}$-H_2O_2	II. 100 ccm $^1/_{10}$-H_2O_2
20 » Wasser	20 » verd. Schwefelsäure (98 in 1000)
5 » $^2/_{10}$-Ferriammoniumsulfat.	5 » $^2/_{10}$-Ferriammoniumsulfat.

10 ccm verbrauchten:

	I.	II.
sofort titrirt	10.3 ccm	10.5 ccm Permanganat
nach 3 Stdn. 50 Min.	8.4 »	10.5 » »
» 5½ »	7.6 »	10.5 » »
» 66 »	0.35 »	10.25 » »

Endlich: Man kann unter sonst gleichen Bedingungen Ferroverbindung und Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart freier Säure

länger neben einander nachweisen als in einer Mischung der neutralen Agentien.

I. Versuchstemperatur 18.3°. 13.0 ccm Wasserstoffsuperoxyd, von welchem 12.45 ccm 1½ Mol. Wasserstoffsuperoxyd entsprachen, wurden mit genau 2 L Wasser verdünnt und 5 ccm Ferrosulfat im Laufe einer halben Minute tropfenweise unter starker Rührung zugesetzt. Nach 1¾ Minuten (ab Beginn) wurde angesäuert und mit angesäuertem Ferricyankalium versetzt: keine Bläuung.

II. 200 ccm $^1/_{10}$-norm. Salzsäure wurden auf genau 2 L verdünnt und hierin das Wasserstoffsuperoxyd gelöst. Alles Uebrige wie bei I. Nach 2 Minuten (ab Beginn) wurde angesäuert und mit angesäuertem Ferricyankalium geprüft: Intensive Bläuung; nach einigem Stehen reichlicher Niederschlag.

Aus dem Vorstehenden folgt: die verzögernde Wirkung der freien Säure beruht darauf, dass sie die Oxydation der Ferroverbindung, sowie auch die Anlagerung von Sauerstoff oder Wasserstoffsuperoxyd an die Ferriverbindung verlangsamt [1]).

Wahrscheinlich reagirt in beiden Fällen das Eisensalz zunächst mit seiner hydrolytischen Componente, sei diese nun basisches Salz oder Hydroxyd. Diese Vermuthung ist schon früher von Spring (a. a. O.) und auch von Bodländer [2]) gelegentlich angedeutet (vergl. auch Bredig [3])). Zu analogen Schlüssen bin ich hinsichtlich des Verhaltens von Eisenoxydulsalzen gegen freien Sauerstoff gelangt [4]).

Auch lässt sich noch Folgendes zur Stütze dieser Ansicht anführen:

Die entfärbende Wirkung von Ferro- und Ferrisalz auf Persulfat- + Indigo-Lösung wird durch freie Säure ebenfalls verlangsamt; und die gleiche Wirkung übt freie Säure auf das System Wasserstoffsuperoxyd (bezw. Persulfat) + Indigolösung + Kupfersulfat aus.

Selbstverständlich sind auch Versuche im Gange, das Superoxyd, von dem hier die Rede ist, zu isoliren, und man wird dann die Richtigkeit der Formel Fe_2O_5 oder $Fe_2O_3 . 2H_2O_2$ nochmals controlliren können.

Noch eine Schlussbemerkung mag gestattet sein: Man hat schon vor Jahren versucht, die Sauerstoffmenge, welche das Blut nach den Messungen von Hüfner u. A. aufnimmt, mit dessen

---

[1]) Damit soll nur gesagt werden, dass dies eine Hauptwirkung freier Säure sei. Ob noch andere zu berücksichtigen sind, bleibt unerörtert.

[2]) Ueber langsame Verbrennung S. 436 (Stuttgart bei Enke 1899).

[3]) Zeitschr. für physikal. Chem. 31, 280.

[4]) Zeitschr. für anorgan. Chem. 27, 418.

Eisengehalt in Beziehung zu bringen[1]). Meine Versuche führen nun zu dem überraschenden Resultat, dass diesen Speculationen die rein anorganische Grundlage völlig gefehlt hat, weil das Verhalten des Eisenoxyduls gegen Oxydationsmittel nur ganz oberflächlich bekannt gewesen ist.

---

386. Heinrich Biltz: Dissociation der Schwefelmolekeln S_8.

(Eingeg. am 9. Juli 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Trotz zahlreicher Untersuchungen sind die Molekelverhältnisse des Schwefels noch nicht mit der erwünschten Sicherheit bekannt. Noch immer bestehen Zweifel und falsche Anschauungen, wie ein Blick in die Lehrbücher zeigt.

Gasdichtebestimmungen des Schwefels sind zuerst von Dumas und von Mitscherlich und zwar in der ersten Hälfte der dreissiger Jahre des verflossenen Jahrhunderts ausgeführt worden; auf Grund dieser Gasdichtebestimmungen nahm man lange Zeit hindurch an, dass der Schwefel aus sechs-atomigen Molekeln S_6 bestände. Es sei bemerkt, dass schon Liebig kurz nach Veröffentlichung der Dumas-Mitscherlich'schen Untersuchungen die Gasdichte des Schwefels zu bestimmen versucht hat, wie erst neuerdings[2]) bekannt geworden ist; bei diesen Versuchen erhielt er so enorme Differenzen, dass er von einer Publication absah, während er bei anderen Substanzen »nicht üble Werthe« fand. Es ist zu bedauern, dass durch dieses Schweigen Liebig's der Glaube an die sechs-atomigen Schwefelmolekeln sich hat fest einbürgern können.

Im Jahre 1860 zeigten Deville und Troost, dass bei der viel höheren Temperatur von etwa 860° nur zwei-atomige Schwefelmolekeln S_2 existiren.

Von mir wurde im Jahre 1888 nachgewiesen, dass die Resultate der Dumas-Mitscherlich'schen Bestimmungen nicht aufrecht zu halten sind: wohl findet man nach der Dumas-Methode bei Temperaturen unterhalb 800° höhere Werthe für die Gasdichte des Schwefels, als einer zwei-atomigen Molekel entsprechen; diese wechseln aber mit der Temperatur und zwar dergestalt, dass mit sinkender Temperatur höhere Werthe, mit steigender niedrigere Werthe, innerhalb keines grösseren

---

[1]) Vergl. z. B. Bunge, Physiologische Chemie (Leipzig 1889), S. 229; Hermann, Physiologie, 12. Aufl., S. 47 (Berlin 1900).

[2]) Berzelius und Liebig, Ihre Briefe von 1831 bis 1845, herausgegeben von J. Carrière. J. F. Lehmann, München und Leipzig 1893. Seite 63.

Temperaturintervalls aber constante Werthe gefunden werden, die auf irgend eine bestimmte Molekelgrösse einen Schluss zuliessen. Bei der niedrigsten Versuchstemperatur 468° wurde die Gasdichte 7.8 gefunden, d. h. ein nur ein wenig höherer Werth als der Molekel S_7 zukäme. Eine noch grössere Inconstanz der Dichtewerthe zeigten die mit der Gasverdrängungsmethode ausgeführten Versuche, die eine Abhängigkeit zwischen der angewandten Substanzmenge und der Gasdichte ergaben.

Alles in allem führen meine Versuche — sowohl die nach der Dumas-Methode als auch die mit der Gasverdrängungsmethode ausgeführten — zu dem negativen Resultate, dass es Molekeln S_6 nicht giebt.

In den folgenden Jahren wurde durch Beckmann und Andere auf kryoskopischem und ebullioskopischem Wege nachgewiesen, dass es in Lösungsform nur Molekeln S_8 giebt. Und dadurch finden die hohen, bisher beobachteten Gasdichtewerthe ihre Erklärung. Offenbar besteht der Schwefel in Lösungen und als Gas nahe einem Siedepunkte aus Molekeln S_8; diese Molekeln sind aber wenig beständig; schon etwas über seinem Siedepunkte, oder wie der Verlauf dieser Arbeit zeigt, schon bei diesem selbst beginnen sie zu dissociiren und zwar zu Molekeln S_2. Bei Temperaturen, die dem Siedepunkte des Schwefels nahe liegen, ist nur eine geringe Menge Schwefel in Form dieser Molekeln S_2 im Schwefelgase enthalten, was darin seinen Ausdruck findet, dass die Gasdichte nur wenig niedriger ist als der Molekelgrösse S_8 entspricht. Mit steigender Temperatur wächst die Menge von S_2-Molekeln auf Kosten der complicirten Molekeln S_8, und der Gasdichtewerth sinkt. Und dieses Sinken nimmt zu, bis das Schwefelgas nur noch aus Molekeln S_2 besteht. Je nach der Versuchstemperatur kann man jeden beliebigen Werth für die Gasdichte des Schwefels zwischen den den Molekelgrössen S_8 und S_2 entsprechenden Werthen erhalten; Werthe, aus denen natürlich kein Schluss auf irgend eine bestimmte Molekelgrösse zu ziehen ist: es sind eben Dissociationswerthe, Mittelwerthe der Gasdichte eines Gemisches von einem Schwefelgase mit Molekeln S_8 und einem Schwefelgase mit Molekeln S_2.

Complicirt wurden die Verhältnisse dadurch, dass im Jahre 1890 ein neuer Vorstoss zur Rettung der Molekelgrösse S_6 gemacht wurde. Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass die complicirteren Molekeln S_8 nicht sofort zu Molekeln S_2, sondern zunächst in ein Gemisch von Molekeln S_6 und Molekeln S_2 zerfielen und dass diese Molekeln S_6 sich erst später zu Molekeln S_2 spalten:

1. $S_8 = S_3 + S_2$
2. $S_6 + S_2 = 4\,S_2$

Zur Begründung der Hypothese wurden meine nach der Dumas-Methode ausgeführten Gasdichtebestimmungen des Schwefels herangezogen. Nach diesen verlief die Dissociation des Schwefels nämlich nicht stetig, sondern sie ging zwischen 490° und 530° langsamer vor sich als es bei einer normalen Dissociation der Fall wäre; und dieser eigenartige Verlauf der Curve hätte unter Annahme einer stufenweisen Dissociation eine Erklärung gefunden.

Immerhin waren Zweifel gegen diese Hypothese berechtigt — um so berechtigter, als kein Analogon einer solchen stufenweisen Dissociation bekannt ist. Vor allem genügten aber die experimentellen Belege nicht. Die zur Construction der Curve verwandten Schwefelgasdichten waren nicht unter gleichen Versuchsverhältnissen bestimmt worden; einige von ihnen sind zuverlässiger, andere weniger zuverlässig. Ihre Genauigkeit reichte zur Lösung der mich damals in erster Linie interessirenden Frage, ob sich innerhalb eines grösseren Temperaturintervalles eine constante, auf irgend eine Molekelgrösse passende Gasdichte ergäbe, wohl aus, nicht aber zur exacten Festlegung des Dissociationsverlaufes.

Um die Annahme einer stufenweisen Dissociation des Schwefelgases auf ihre Richtigkeit zu prüfen, war eine erneute eingehende Festlegung des Dissociationverlaufes nöthig. Zu dieser Experimentaluntersuchung hatte ich mich im Laufe des verflossenen Wintersemesters mit Hrn. Dr. Gerhard Preuner vereinigt. Diese Experimentaluntersuchung wird in den Abhandlungen der Wiener Academie eingehend veröffentlicht werden; hier sei die Methode kurz angedeutet und seien die Resultate gegeben.

Es standen zwei Wege zur Lösung der Aufgabe offen. Es konnten nach der Dumas-Methode entweder bei constantem Drucke, etwa Atmosphärendrucke, Gasdichtebestimmungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt werden. Oder es konnten bei einer constanten Temperatur, aber bei wechselndem Drucke diese Bestimmungen vorgenommen werden. Im ersten Falle hätten die Versuche zu einer Isobare, im letzteren Falle zu einer Isotherme geführt, die beide den Dissociationsverlauf des Schwefels erkennen liessen. Wir wählten aus experimentirtechnischen Gründen den letzten Weg; denn es erschien leichter, wechselnde Drucke als wechselnde Temperaturen mit der erforderlichen Genauigkeit zu messen. Als Temperatur wählten wir den Siedepunkt des Schwefels; den Druck liessen wir zwischen 14 mm und 540 mm variiren.

Das Verfahren war im Allgemeinen die von Habermann vorgeschlagene Modification der Dumas-Methode. Ein cylindrisches Dichtebestimmungsgefäss von etwa 200—550 ccm Inhalt verlief oben in ein enges Rohr, das 2—3 cm über dem Dichtebestimmungsgefäss schräg nach unten umgebogen war und zu einer angeschmolzenen

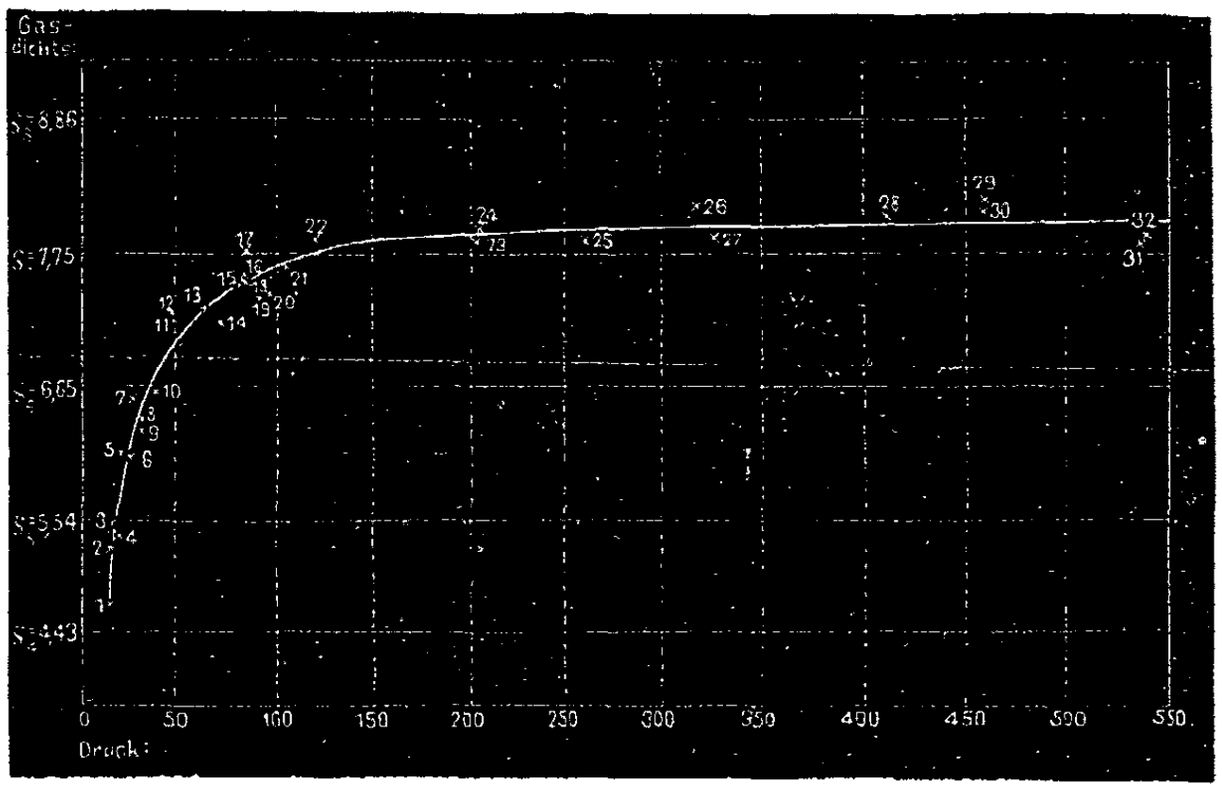
Vorlage für den überdestillirenden Schwefel führte; diese Vorlage konnte durch einen Schlauch mit dem Druckapparate verbunden werden. Das Dichtebestimmungsgefäss wurde mit etwa 10 g Schwefel, der durch fünfmalige Destillation im Vacuum gereinigt war, beschickt und in den Thermostaten eingebaut. Dieser bestand aus einem Porzellanbecher, auf dessen oberem Rande das enge Halsrohr des Dichtebestimmungskölbchens auflag, während das Kölbchen selbst im Innern des Porzellanbechers schwebte. Zur Verlängerung des Porzellanbechers wurde ein ebenso weites Glasrohr oben gasdicht aufgedichtet, das zum Herauslassen des Apparaten-Halstheiles unten einen eingekröselten Einschnitt besass. In dem Porzellanbecher wurde Schwefel zum Sieden gebracht, sodass sein Dampf bis in das Glasrohr stieg, das Dichtebestimmungskölbchen also vollkommen umgab und auf seine Siedetemperatur erhitzte. Wenn nun der Druck im Innern des Dichtebestimmungskölbchens verringert wurde, begann der reine Schwefel in ihm zu sieden und zu destilliren; die Luft wurde zunächst aus dem Innern des Dichtebestimmungsgefässes verdrängt, und das Kölbchen füllte sich völlig mit Schwefelgas, während der Ueberschuss an Schwefel in die Vorlage destillirte. Wenn diese Destillation zu Ende gegangen war, wurde der Halsteil zwischen dem Heizapparat und der Vorlage nahe dem ersteren abgeschmolzen und gleichzeitig der im Innern des Apparates herrschende Druck genau bestimmt. Später wurde in der üblichen Weise das Volumen des Dichtebestimmungsgefässes, ferner die »Luftblase« und — auf analytischem Wege — der Schwefelinhalt festgestellt. Aus diesen, um einige Correcturgrössen vermehrten Daten liess sich die Gasdichte des Schwefels berechnen. In der folgenden Tabelle sind die Nummern der Versuche, die Drucke in Millimetern und die bei diesen Drucken gefundenen Dichtewerthe zusammengestellt. Die Gasdichten sind auf Luft bezogen.

No.	Druck	Dichte	No.	Druck	Dichte	No.	Druck	Dichte
1	14.0	4.85	12	48.2	7.24	23	203.6	7.84
2	14.4	5.30	13	64.2	7.28	24	204.2	7.95
3	16.1	5.52	14	71.4	7.17	25	261.2	7.85
4	19.1	5.40	15	81.6	7.51	26	318.5	8.13
5	20.5	6.08	16	82.6	7.58	27	326.4	7.87
6	25.6	6.04	17	83.0	7.77	28	411.5	8.03
7	26.9	6.53	18	83.0	7.51	29	458.1	8.18
8	31.5	6.37	19	90.8	7.39	30	458.2	8.08
9	31.6	6.27	20	95.2	7.41	31	536.1	7.82
10	39.1	6.60	21	104.2	7.63	32	539.2	7.89
11	48.1	7.20	22	119.1	7.86			

Die Abhängigkeit der Gasdichte vom Drucke, die sich schon aus dieser Zusammenstellung ergiebt, tritt deutlich in der folgenden

Curve zu Tage; in der Zeichnung sind die Drucke als Abscissen, die Dichtewerthe als Ordinaten eingetragen; die ausgezogenen Horizontalen entsprechen den für die Molekeln S_4, S_5, S_6, S_7, S_8 berechneten Gasdichten.

Isotherme der Schwefelgasdichte beim Siedepunkte des Schwefels.



Die Curve verläuft zwischen den Drucken 150 mm und 550 mm fast geradlinig und fast wagerecht; die Dichtewerthe übersteigen etwas den für die Molekelgrösse S_7 berechneten Werth 7.75, wachsen mit steigendem Drucke aber so wenig, dass eine wirkliche Erreichung des Werthes für Molekeln $S_8 = 8.86$ mit noch weiter steigendem Drucke nicht zu erwarten ist. Der Verlauf der Curve macht es wahrscheinlich, dass das Schwefelgas beim Siedepunkte des Schwefels und bei Atmosphärendruck im Wesentlichen aus den bekannten Molekeln S_8 besteht und ferner, dass diesen Molekülen ein, wenn auch geringer Theil von Molekeln S_2 beigemengt ist. Schon bei der Vergasung beginnt also die Spaltung der complicirteren Schwefelmolekeln.

Zwischen 120 mm und 20 mm Druck beschreibt die Curve einen starken Bogen, dessen Verlauf durch zahlreiche Bestimmungen sicher gestellt ist. Die Krümmung der Curve verläuft stetig; daraus folgt, dass die Dissociation der Molekeln S_8 regelmässig und ohne Zwischenstadium verläuft. Auf jeden Fall ist die Existenz von Molekeln S_7 oder S_6 als Product einer stufenweisen Dissociation ausgeschlossen. Die Fortsetzung der Curve nach unten, die experimentell durch einige Bestimmungen belegt ist, zeigt ebenfalls normalen Verlauf, sodass auch die Existenz von Molekülen S_5 und S_4 ausgeschlossen ist.

Der Verlauf der Curve zeigt schliesslich, dass auch Molekeln S_3 nicht nachweisbar sind.

Demnach besitzt der Schwefel nur zweierlei Molekeln, nämlich Molekeln S_8 und zwar im gelösten Zustande, und ferner Molekeln S_2, die rein in Schwefelgase oberhalb 850°, und mit Molekeln S_8 gemischt im Schwefelgase bei niederer Temperatur vorliegen.

Kiel. Chemisches Universitätslaboratorium.

---

387. A. G. Green, C. F. Cross und E. J. Bevan: Der Diazotyp-Process beim photographischen Druck.

(Eingegangen am 4. Juli 1901).

Die kürzlich erschienene Abhandlung der HHrn. O. Ruff und V. Stein[1]) veranlasst uns, darauf hinzuweisen, dass die genannten Autoren sich nicht völlig mit den Thatsachen vertraut gemacht haben, welche sich auf unsere Untersuchungen über die Lichtempfindlichkeit der Thioamidbasen beziehen. Ihr Hinweis auf unsere Arbeit (S. 1669) könnte den Anschein erwecken, als ob wir uns ein Verfahren hätten patentiren lassen, dessen wissenschaftliche Grundlage von Andresen aufgeklärt wurde. Die HH. Ruff und Stein haben unsere erste Mittheilung über den Gegenstand[2]) übersehen, in welcher wir zeigten: 1. dass die Zersetzung durch das Licht in der Entwickelung von Stickstoff und der Bildung von Phenolen besteht, 2. dass die Geschwindigkeit der Einwirkung veränderlich ist mit der Natur des colloïdalen Stoffes, welcher die sensitive Substanz trägt, und in welcher wir 3. durch Photographien des Spectrums den Nachweis erbrachten, dass der relative Grad oder die Geschwindigkeit der Einwirkung hier nicht dieselbe ist wie bei den Silberhaloïden, sondern eher den Intensitätsverhältnissen der einzelnen Farben folgt.

Da durch die beachtenswerthen Entdeckungen der späteren Beobachter der Gegenstand wieder an Interesse gewonnen hat, so halten wir es für erforderlich, die Aufmerksamkeit auf schon früher aufgefundene Thatsachen zu lenken, welche jetzt noch von fundamentaler Bedeutung für die allgemeine Erforschung der Lichtempfindlichkeit der Diazokörper sind.

London, 1. Juli 1901.

---

[1]) Diese Berichte 34, 1668 [1901].

[2]) Diese Berichte 23, 3131 [1890]; vergl. auch: »Ueber den Diazotypprocess beim photographischen Färben und Drucken«, Journ. Soc. chem. Ind. 9, 1001 [1890].

388. C. F. Cross, E. J. Bevan und R. L. Jenks: Ueber die gemischten Ester der Cellulose und das Verhalten der Cellulose zur Nitrirsäure.

(Eingegangen am 4. Juli 1901.)

Wir haben neuerdings eine Anzahl gemischter Ester der Cellulosen und Lignocellulosen, im Besonderen die Aceto-Benzoate und Nitro-benzoylnitrate untersucht; die Resultate dieser Arbeiten sind bereits an einem anderen Ort publicirt worden[1]). Die gemischten Ester wurden grösstentheils durch aufeinander folgende Einwirkung der betreffenden esterificirenden Agentien gewonnen. Hierbei erwies es sich als vortheilhaft, zuerst die Benzoylgruppe mit der Cellulose zu verbinden, und dann die gewonnenen Benzoate (1) mit Essigsäureanhydrid zu behandeln; (2) die gemischten Nitrate wurden mit Hülfe des gewöhnlichen Nitrirgemisches dargestellt. Durch das Studium der quantitativen Beziehungen dieser Derivate zu einander gelang es uns, die Functionen der Hydroxylgruppen in den Cellulosen etwas weiter aufzuklären; nach einer genaueren Untersuchung der Reaction sehen wir uns jetzt in der Lage, den Schluss ziehen zu dürfen, dass Cellulose in Anwesenheit eines Gemisches negativer Radicale unter esterificirenden Bedingungen sich gleichzeitig mit zweien oder mehreren derselben verbindet, im Sinne der Gesetze, welche allgemein für derartige Reactionen gültig sind.

Wir möchten uns hier noch nicht auf eine erschöpfende Discussion dieses complicirten Problems einlassen, sondern dieselbe bis zu einem Zeitpunkt vertagen, an welchem unsere Untersuchungen vollständiger als jetzt geworden sind; doch sei es uns gestattet, den besonderen Fall der Bildung von Salpetersäureestern nach dem üblichen Verfahren (Behandlung von Faser-Cellulose mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefel-Säure) zu besprechen. Wie bisher ausnahmslos angenommen wurde, soll die Wirkung der letzteren Säure eine indirecte, nämlich »die eines wasserbindenden Körpers« sein; diese allgemeine Schlussfolgerung aus der einschlägigen Literatur wird ausdrücklich auch in den neuesten Untersuchungen der Reaction (Beiträge zur Kenntniss der Nitrocellulose, Lunge und Bebie, Zeitschr. für angew. Chem. 1901, Heft 20 ff.; vgl. Chem. Centralblatt 1901, II, 34—38, 92—94) angenommen.

Unsere Studien führten uns zu dem Schluss, dass eine so träge Rolle der Schwefelsäure gegenüber der Cellulose schon a priori unwahrscheinlich ist, und jetzt haben wir den positiven Beweis gefunden,

[1]) Cross und Bevan, Researches on Cellulose, 1895—1900. Longman (London) 1901.

dass die Säure directen Antheil an der Reaction nimmt. Auf zwei Wegen kann sich die Function ihrer directen Verbindung mit den Cellulose-Hydroxylgruppen vollziehen: 1. Es kann ein Cellulose-Schwefelsäureester gebildet und unmittelbar darauf wieder zersetzt werden; der Salpetersäurerest nimmt dann den Platz ein, welchen der Schwefelsäurerest vorher inne hatte. In diesem Falle würde aus den Eigenschaften oder der Zusammensetzung des Productes kein Beweis zu erbringen sein, dass eine derartige Einwirkung stattgefunden hatte; 2. als erstes Product der vereinigten Einwirkung der Säuren könnte ein gemischter Salpetersäure-Schwefelsäure-Ester von genügender Beständigkeit entstehen, um in der Säuremischung existenzfähig zu sein und auch der nachfolgenden Einwirkung des Wassers zu widerstehen. In diesem Falle müsste sich die Fixirung des Schwefelsäurerestes durch eine einfache Analyse des Productes nachweisen lassen.

In der That tritt dieser zweite und wichtigere Fall ein, wie wir durch die folgenden experimentellen Thatsachen nachweisen werden. Eine vollständige Diagnose des ersteren Falles wird noch eine ausgedehntere Untersuchung erfordern.

Proben ausgesuchter amerikanischer Baumwolle wurden mit einem Gemisch der beiden Säuren in dem gebräuchlichen Gewichtsverhältniss $HNO_3:H_2SO_4 = 1:3$ nitrirt; nur die Menge des Wassers wurde variirt.

Reihe I. Die Einwirkung dauerte bei 16° eine Stunde, die Producte wurden gewaschen und erschöpfend gereinigt durch Behandlung mit siedendem Wasser, bis die Waschwässer von sauren Stoffen gänzlich frei waren. Dies erforderte 10—15 Stunden, wobei das Waschwasser alle 45 Minuten gewechselt wurde. Die Nitrate wurden getrocknet und gewogen, um die Ausbeute zu ermitteln, und dann zur Bestimmung der Schwefelsäure durch Oxydation zerstört.

Nitrirgemisch:		Ausbeute:	Proc. Schwefelsäure, im Reactionsproduct mit Cellulose verbunden:
H_2O pCt.	$H_2SO_4:HNO_3$		
10.14	3:1	171.3	0.00
2.3	3:1	170.6	0.23
0	3:1	122.25	a) 0.83, b) 1.00
0	3:1	135.0	1.35

Diese Zahlen beweisen die Verbindung des Schwefelsäurerestes mit der Cellulose; die Menge der Schwefelsäure wächst in dem Maasse, wie sich das Säuregemisch in seiner Zusammensetzung dem reinen »Monohydrat« nähert.

Reihe II. Auf Grund gelegentlicher Beobachtungen strebten wir nunmehr danach, die Menge der gebundenen Schwefelsäure dadurch zu vermehren, dass wir die Einwirkungsdauer des Säuregemisches von 60 auf 7 Minuten herabsetzten. Die Art der Reinigung des Productes

wurde ebenfalls geändert: Die Nitrate wurden mit kaltem destillirtem Wasser gewaschen, und jedes der Waschwässer wurde titrirt, um die Menge der jedesmal abgespaltenen Säure kennen zu lernen. Als Waschwasser und Nitrat neutrale Reaction zeigten, wurde das Letztere zur Ermittelung der Ausbeute getrocknet und hierauf zur Bestimmung der Schwefelsäure durch Oxydation zerstört.

Zwei Reihen von Versuchen wurden angestellt: a) mit gebleichter Baumwolle und b) mit ungebleichter Baumwolle. Um die Zahlen für Schwefelsäure auf eine einheitliche Basis beziehen zu können, wurden die Werthe auf das Gewicht der ursprünglichen, für die Nitrirung verwendeten Baumwolle berechnet:

a) Gebleichte Baumwolle.

Nitrirgemisch:		Ausbeute an Nitrat:	Gebundene Schwefelsäure:	
H_2O pCt.	$H_2SO_4:HNO_3$		pCt. des Productes:	pCt. der ursprünglichen Cellulose:
10.13	3 : 1	152.7	2.56	3.91
2.30	3 : 1	161.2	2.52	4.06
0.00	3 : 1	134.4	4.62	6.21
		b) Ungebleichte Baumwolle.		
10.13	3 : 1	171.55	2.59	4.17
2.30	3 : 1	163.3	1.87	2.86
0.00	3 : 1	132.6	1.52	1.89.

Es ist klar, dass die gebundene Schwefelsäure aus den unter den gewöhnlichen Bedingungen mit einem etwas verdünnten Säuregemisch *dargestellten Nitraten leicht entfernt wird*, d. h. die Schwefelsäureestergruppen wurden durch den gebräuchlichen Reinigungsprocess mittels siedendem Wasser hydrolysirt. Wir fanden, dass die in Rede stehenden Estergruppen auch durch Behandlung mit verdünntem Aceton entfernt werden, welches genügend Wasser enthält, um die gewöhnliche lösende Wirkung des Acetons auf die Salpetersäureester[1]) aufzuheben. Durch eine derartige Behandlung hoffen wir, eine Trennung der besonderen, hier in Betracht kommenden, gemischten Ester erreichen zu können.

Wie wir schon mittheilten, ist diese Untersuchung der Nitrate nur ein specieller Fall in unserer systematischen Untersuchung über die Beziehungen der Cellulosen zu den verschiedenen negativen Radicalen, mit denen die Cellulosen, wie aus früheren Arbeiten schon bekannt ist, gut definirte Verbindungen geben, z. B. die Nitrate, Benzoate, Acetate und Sulfate.

[1]) Luck und Cross, Journ. Soc. chem. Ind. 1900, 642.

Wir veröffentlichen diese vorläufige Mittheilung einerseits mit Rücksicht auf das mit den Cellulose-Nitraten verbundene besondere Interesse und andererseits als einen directen Beitrag zu der praktischen Frage nach den Ursachen der Instabilität dieser Nitrate.

Zum Schlusse möchten wir unserem Freunde, Hrn. Dr. R. Messel, für seine Mitwirkung bei der Ausführung dieses Theiles der Untersuchung unseren Dank abstatten.

4 New Court, W.C. and 89 Bartholomew Close, E.C., London 1. Juli 1901.

---

389. L. Mamlock und R. Wolffenstein: Zur Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Fettamine.

(II. Mittheilung.)

[Vorgetr. in der Sitzung vom 12. Nov. 1900 von Hrn. R. Wolffenstein.]

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

Vor einiger Zeit[1]) berichteten wir über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Dipropylamin und Tripropylamin und die hierbei erfolgende Bildung von β-Dipropylhydroxylamin, $(C_3H_7)_2N.OH$, resp. Tripropylaminoxyd, $(C_3H_7)_3NO$.

Die Fortführung dieser Untersuchungen brachte uns auch die Lösung der Frage nach dem Wesen der Isomerie, die zwischen dem von Bevad[2]) aus Nitroäthan und Zinkäthyl und dem von Dunstan und Goulding[3]), sowie Lachman[4]) auf anderem Wege erhaltenen Triäthylaminoxyd besteht.

Die besagte Isomerie schien um so räthselhafter, als beide Körper, sowohl das Bevad'sche, als das Dunstan-Goulding-Lachman'sche Triäthylaminoxyd, bei der Reduction in Triäthylamin übergehen sollten, wodurch für beide die Constitution $(C_2H_5)_3N{:}O$ bewiesen schien.

Nun fanden wir, dass sich die β-Dialkylhydroxylamine von den Trialkylaminoxyden durch ihr Verhalten charakteristisch unterscheiden.

Die Ersteren bilden mit schwefliger Säure alkylirte Sulfaminsäuren, besitzen gleich dem Hydroxylamin starke Reductionskraft und sind unzersetzt destillirbar.

---

[1]) Diese Berichte 33, 159 [1900].
[2]) Diese Berichte 21, Ref. 479 [1888]; 22, Ref. 250 [1889].
[3]) Journ. Chem. Soc. 75, 793 [1899].
[4]) Diese Berichte 33, 1025 [1900].

Die Trialkylaminoxyde dagegen bilden mit schwefliger Säure neutrale Verbindungen (*N*-Oxytrialkylsulfaminsäureanhydride), besitzen keine Reductionskraft und zerfallen bei der Destillation.

Ihren Eigenschaften nach schien die Bevad'sche Base in die Kategorie der β-Dialkylhydroxylaminderivate zu gehören, wie wir es schon bei der Discussion der Lachman'schen Arbeit in der Sitzung der D. chem. Gesellschaft vom 9. 4. 1900 aussprachen.

Den definitiven Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung brachte die Reduction der Bevad'schen Base; denn die hierbei gebildete Aminbase erwies sich als eine secundäre Aminbase (Aethyl-*sec.*-Butyl-Amin), und nicht, wie bisher angenommen wurde, als das tertiäre gleich zusammengesetzte Triäthylamin.

Die Bildung von Aethyl-*sec.*-Butyl-Amin bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Nitroäthan wird leicht verständlich, wenn man für Nitroäthan die Formel $CH_3.CH(O).N.OH$ zu Grunde legt. Die Reaction findet dann ihren einfachsten Ausdruck in der Gleichung:

$$CH_3.CH(O).N.OH + Zn(C_2H_5)_2 = CH_3.\dot{C}H(H_5C_2).\dot{N}(C_2H_5).OH + ZnO.$$

In einer inzwischen erschienenen Experimentalarbeit kommt Bevad[1]) selbst gegenüber seiner früheren Auffassung zu dem gleichen Resultat, in Betreff der Constitution seines »Triäthylaminoxyds«, indem er beweist, dass die durch Reduction daraus entstehende Base Aethyl-*sec.*-Butyl-Amin ist.

Im folgenden *experimentellen Theil* sind zunächst die auf das β-Dipropylhydroxylamin und das Tripropylaminoxyd bezüglichen Versuche und im Anschluss daran die Untersuchungen über die Bevad'sche Base mitgetheilt.

Tripropylaminoxyd aus β-Dipropylhydroxylamin oder aus Hydroxylamin:

Dipropylhydroxylamin (2 g) wurde mit Propyljodid (3 g) und überschüssigem Natriumpropylat in propylalkoholischer Lösung bei 60—70° zwei Tage lang stehen gelassen, sodann mit Salzsäure neutralisirt und im Vacuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol-Aether extrahirt, der Extract zur Trockne gebracht, mit wenig Wasser aufgenommen, mit Pikrinsäure gefällt und filtrirt. Hierbei ging das ölige Pikrat des unveränderten Dipropylhydroxylamins in das Filtrat, auf dem Filter blieb das gut krystallisirte Pikrat des entstandenen Tripropylaminoxydes. Schmp. 130°. Ausbeute 15 pCt.

[1]) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 32, 455—542 [1900]. Journ. für prakt. Chem. [2] 63, 94. 193 [1901].

0.2009 g Sbst.: 0.3419 g CO_2, 0.1142 g H_2O.

$C_{15}H_{34}N_4O_8$. Ber. C 46.39, H 6.18.

Gef. » 46.41, » 6.31.

Im Anschluss an diese Alkylirung untersuchten wir die Einwirkung von Propyljodid auf Hydroxylamin selbst, da sich auch hierbei die Bildung von Tripropylaminoxyd erwarten liess. Dunstan und Goulding[1]), welche die Propylirung des Hydroxylamins beschrieben haben, geben als einziges hierbei entstehendes Hydroxylaminderivat β-Dipropylhydroxylamin an. Nach unseren Versuchen lässt sich die Reaction aber bis zum Tripropylaminoxyd führen; nur ist hierzu die Anwesenheit von Alkali erforderlich.

Hydroxylaminchlorhydrat (3 g) wurde in Propylalkohol mit Propyljodid (7 g) und überschüssigem Natriumpropylat versetzt. Nach einigen Tagen wurde mit Salzsäure neutralisirt, der Propylalkohol im Vacuum abdestillirt, der Rückstand mit Natronlauge behandelt und das gebildete Dipropylhydroxylamin durch Ausäthern entfernt. Zur Identificirung wurde es in das saure Oxalat $(C_3H_7)_2N.OH, C_2H_2O_4$, Schmp. 139°, übergeführt.

0.1088 g Sbst.: 6.2 ccm N (18.5°, 760 mm).

$C_8H_{17}NO_5$. Ber. N 6.76. Gef. N 6.57.

Das gleichzeitig gebildete Tripropylaminoxyd wurde durch Chloroform-Extraction aus der alkalischen Lösung gewonnen und als Pikrat (Schmp. 130°) analysirt.

0.1093 g Sbst.: 13.6 ccm N (16.5°, 756 mm).

$C_{15}H_{24}N_4O_8$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.39.

Ausbeute 10 pCt. der Theorie.

Tripropylaminoxydhydrat: Das freie Tripropylaminoxyd, aus Tripropylamin und Wasserstoffsuperoxyd dargestellt, entspricht der Analyse nach der Formel

$(C_3H_7)_3N(OH)_2$,

enthält also ein Molekül Wasser, welches es nicht ohne gleichzeitigen weiteren Zerfall abgiebt.

Zur Darstellung dieses Tripropylaminoxydhydrats liessen wir chemisch reines Wasserstoffsuperoxyd von Merck auf Tripropylamin in Gegenwart des zur Lösung erforderlichen Acetons einwirken. Nach beendigter Reaction wurde das entstandene Tripropylaminoxydhydrat durch Concentration der Lösung im Vacuum bei 50° und darauf folgende Trocknung im Exsiccator über Phosphorpentoxyd als weisse, krystallinische Masse analysenrein erhalten.

0.1589 g Sbst.: 0.3548 g CO_2, 0.1774 g H_2O.

$C_9H_{23}NO_2$. Ber. C 61.02, H 12.99.

Gef. » 60.89, » 12.40.

[1]) Journ. Chem. Soc. 75, 793 [1899].

Auch die Titration der Base mit $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure bestätigte die Richtigkeit der Hydratformel.

0.2043 g Sbst. verbrauchten 11.59 ccm H_2SO_4: ber. für $C_9H_{23}NO_2$: 11.54 ccm H_2SO_4.

Wie zu erwarten war, lässt sich Tripropylaminoxyd mit Leichtigkeit in Tripropylamin zurückverwandeln, so z. B. durch Phosphorpentachlorid, und besonders leicht durch salpetrige oder schweflige Säure.

In eine heisse, wässrige Lösung von Tripropylaminoxyd wurde Schwefligsäuregas eingeleitet, nach dem Erkalten überschüssiges Alkali hinzugefügt und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung enthielt das gebildete Tripropylamin, das zur Analyse in das Pikrat (Schmp. 116°) übergeführt wurde.

0.1581 g Sbst.: 0.2826 g CO_2, 0.1012 g H_2O.

$C_{15}H_{24}N_4O_7$. Ber. C 48.38, H 6.45.
Gef. » 48.74, » 7.11.

In der Kälte indess wirkt die schwefelige Säure ganz anders ein; dann gelangt man zu dem im Folgenden beschriebenen *N*-Oxytripropylsulfaminsäureanhydrid, $(C_3H_7)_3NSO_3$.

Beim Einleiten von Schwefligsäuregas in eine eiskalte, wässrige Lösung des Tripropylaminoxydes schieden sich weisse, seidenglänzende Kryställchen ab, die in Alkohol, Aceton, Chloroform leicht-, in Wasser und Ligroïn unlöslich waren. Schmp. 159°. Die Verbindung ist der Analyse nach ein Additionsproduct von einem Molekül Base und einem Molekül Schwefeldioxyd.

0.1311 g Sbst.: 0.2327 g CO_2, 0.1143 g H_2O, — 0.1076 g Sbst.: 5.6 ccm N (19.5, 759 mm). — 0.1033 g Sbst.: 0.1100 g $BaSO_4$.

$C_9H_{21}NSO_3$. Ber. C 48.43, H 9.41, N 6.27, S 14.35.
Gef. » 48.41, » 9.68, » 5.96, » 14.62.

Die Verbindung reagirt neutral. Beim Erhitzen mit Wasser geht sie in schwefelsaures Tripropylamin über.

Ihrer Bildungsweise und ihrem Verhalten nach ist sie aufzufassen als das Anhydrid einer *N*-Oxytripropylsulfaminsäure:

$$(C_3H_7)_3\underset{HO}{N}-\underset{OH}{SO_2} - H_2O = (C_3H_7)_3N<\begin{matrix}SO_2\\ O\end{matrix}$$

Sie gehört in eine Kategorie mit den von Auerbach und Wolffenstein[1]) aus *N*-Alkylpiperidinoxyden und Schwefeldioxyd erhaltenen Additionsproducten.

Zu demselben *N*-Oxytripropylsulfaminsäureanhydrid gelangten wir auch bei der Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Tripropylamin nach dem von Beilstein und Wiegand[2]) für die Darstellung von *N*-Oxy-

[1]) Diese Berichte 32, 2509 [1899]. [2]) Diese Berichte 16, 1267 [1883].

triäthylsulfaminsäureanhydrid (»Anhydrotriäthylsulfaminsäure«) angegebenen Verfahren.

In Tripropylamin wurde unter Eiskühlung Schwefelsäureanhydrid in *Dampfform* eingeleitet; das gebildete, graubraune, feste Reactionsproduct wurde dann mit Wasser aus dem Kolben gespült und abfiltrirt. Der so erhaltene Rückstand wurde in Aceton gelöst, von einer geringen kohligen Verunreinigung abfiltrirt, und aus dem Filtrat das *N*-Oxytripropylsulfaminsäureanhydrid durch Wasser gefällt. Die so erhaltene Verbindung ist in jeder Beziehung mit der obigen, aus Tripropylaminoxyd und Schwefeldioxyd erhaltenen identisch. Schmp. 159°.

0.1145 g Sbst.: 0.1225 g $BaSO_4$.

$C_9H_{21}NSO_3$. Ber. S 14.35. Gef. S 14.70.

In ähnlicher Weise liess sich auch die aus *β*-Dipropylhydroxylamin und schwefliger Säure erhaltene Verbindung, die Dipropylsulfaminsäure, direct vom Dipropylamin aus erhalten.

Wir verfuhren in der Hauptsache nach dem von Behrend[1]) zur Darstellung alkylirter Sulfaminsäuren angegebenen Verfahren:

Dipropylamin (5 g) wurde unter Kühlung mit Sulfurylchlorid (15 g) übergossen und nachdem die erste heftige Einwirkung nachgelassen hatte, etwa 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Das hierdurch gebildete Dipropylsulfaminsäurechlorid $(C_3H_7)_2NSO_2Cl$ wurde durch Kochen mit Wasser zersetzt und die wässrige Lösung eingedampft. Der so erhaltene krystallisirte Rückstand (schwefelsaures Dipropylamin und Dipropylsulfaminsäure) wurde mit Benzol extrahirt; die Säure allein ging in Lösung und wurde durch Ligroïn gefällt. Schmp. 135°. Ausbeute 2.7 g = 42 pCt. der Theorie.

0.1465 g Sbst.: 0.2153 g CO_2, 0.1105 g H_2O. — 0.1102 g Sbst.: 7.6 ccm N (18.5°, 754 mm). — 0.1164 g Sbst.: 0.1490 g $BaSO_4$.

$C_6H_{15}NSO_3$. Ber. C 39.78, H 8.29, N 7.73, S 17.68.
Gef. » 40.08, » 8.38, » 7.88, » 17.58.

Mit der aus Dipropylhydroxylamin und schwefliger Säure erhaltenen ist diese Dipropylsulfaminsäure in der That vollkommen identisch.

Darstellung der Bevad'schen Base: 60 g Zinkäthyl, gelöst in 70 ccm trocknen Aethers, wurden mit 18.5 g Nitroäthan versetzt und unter Luftabschluss sich selbst überlassen. Nach Verlauf von 3 Wochen wurde die Lösung zur weiteren Verarbeitung in Eiswasser gegossen. Hierbei entwickelte sich ein brennbares Gas (Aethan), und Zinkhydroxyd fiel aus. Das wässrige Reactionsgemisch wurde der Dampfstromdestillation unterworfen. Das Destillat, bestehend aus

[1]) Ann. d. Chem. 222, 118 [1884].

einer wässrigen und einer ätherischen Schicht, wurde mit Salzsäure neutralisirt, und beide Schichten im Scheidetrichter von einander getrennt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine geringe Menge unveränderten Nitroäthans (Sdp. 114°).

Die wässrige, salzsaure Schicht wurde eingedampft und sodann mit Natronlauge versetzt; es schied sich eine ölige Base ab, die über entwässertem Natriumsulfat getrocknet wurde. Die so erhaltene Base stimmte in allen Punkten mit Bevad's »Triäthylaminoxyd« überein: sie löste sich leicht in Aether, schwer in Wasser, reducirte Fehling'sche Lösung schon in der Kälte und sott unzersetzt bei 154—157° (bei 84—87° unter 75 mm Druck).

0.2054 g Sbst.: 21 ccm N (20°, 762 mm).

$C_6H_{15}NO$. Ber. N 11.92. Gef. N 11.72.

Ausbeute: 37 pCt. der Theorie.

Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Bevad'sche Base: Bildung von Aethyl-*sec.*-Butyl-Sulfaminsäure.

In eine Benzollösung der Bevad'schen Base wurde Schwefeldioxyd eingeleitet. Die Lösung wurde sodann von dem Benzol durch Verdunsten befreit. Es hinterblieb eine zähe Masse, die nach dem Uebergiessen mit Aether und Verdunsten desselben zu einem amorphen weissen Körper erstarrte. Der Analyse nach bildet dieser Körper ein Additionsproduct von einem Molekül der Base $C_6H_{15}NO$ mit einem Molekül Schwefeldioxyd:

0.1580 g Sbst.: 0.2310 g CO_2, 0.1240 g H_2O. — 0.1088 g Sbst.: 0.1394 g $BaSO_4$.

$C_6H_{15}NSO_3$. Ber. C 39.78, H 8.29, S 17.68.
Gef. » 39.87, » 8.71, » 17.59.

Der Körper ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol, wenig löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn. Schmp. 89—93°. Er zeigt den Charakter einer Säure: er röthet Lakmus-, bläut Congo-Papier und bildet ein in Wasser sehr leicht lösliches Baryumsalz.

Besagte Verbindung ist als Aethyl-*sec.*-Butyl-Sulfaminsäure, $\left(\begin{matrix}C_2H_5\\C_4H_9\end{matrix}\!>\!N.SO_3.OH\right)$, zu bezeichnen.

Reduction der Bevad'schen Base: Die Bevad'sche Base wurde mit Zink und Salzsäure reducirt und so eine Base erhalten, die, genau so wie es Bevad in seiner kürzlich erschienenen, oben citirten Arbeit angiebt, sich als Aethyl-*sec.*-Butyl-Amin durch Analyse und durch ihr chemisches Verhalten charakterisirt. Die ihr entsprechende Hydroxylaminbase, die Bevad'sche Base ist dementsprechend als β-Aethyl-*sec.*-Butyl-Hydroxylamin zu bezeichnen.

Die anfängliche irrtümliche Vorstellung von der Constitution des Bevad'schen »Triäthylaminoxyds« ist mithin einzig darauf zurückzuführen, dass man die durch Reduction daraus erhaltene Aminbase, das Aethyl-*sec.*-Butyl-Amin, für das gleich zusammengesetzte Triäthylamin gehalten hatte.

Organ. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule. Berlin.

390. Erich Baum: Ueber das Anhydrid der Brenzschleimsäure.

(Eingegangen am 11. Juli 1901.)

Im Verlauf einer Untersuchung über die Einwirkung des Chlorids der Brenzschleimsäure auf Amine, die ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Harries unternommen habe, wurde aus wässriger Methylaminlösung und Brenzschleimsäurechlorid bei Gegenwart von Soda ein fester Körper erhalten, der aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirte. Derselbe ist nach der Analyse das Anhydrid der Brenzschleimsäure.

Es handelt sich also hier um eine Reaction, die der von Wedekind beschriebenen Bildung von Säureanhydriden aus den Chloriden in wässriger Lösung bei Gegenwart von tertiären Aminen [1]) analog verläuft.

Das Anhydrid wurde dann auch nach dem Vorgange Wedekind's durch Eintragen von 2 g in Aether gelösten Pyridins in 3 g ebenfalls mit Aether verdünnten Brenzschleimsäurechlorids und Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser erhalten. In besserer Ausbeute entsteht es jedoch durch Einwirkung des Chlorids auf das Natrium- oder Silber-Salz der Brenzschleimsäure.

Brenzschleimsäureanhydrid krystallisirt aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln. Es schmilzt bei 73° und siedet nicht ganz unzersetzt bei 325°.

0.2806 g Sbst.: 0.5960 g CO_2, 0.0762 g H_2O.

$C_{10}H_6O_5$. Ber. C 58.2 , H 2.9 .
Gef. » 57.94, » 3.04.

Brenzschleimsäureanhydrid ist löslich in Alkohol, besonders leicht löslich in Aether. Es ist beständig gegen Wasser, sowie gegen Soda und Alkalilauge in der Kälte.

[1]) Diese Berichte 34, 2070 [1901].

Durch Lösen des Anhydrids in warmem Phenylhydrazin entsteht Brenzschleimsäurephenylhydrazid.

Dasselbe wurde durch Waschen mit Essigsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es bildet farblose, dreieckige Prismen vom Schmp. 142° [1]).

I. Berliner Universitäts-Laboratorium.

---

391. A. Hantzsch und Martin Lehmann: Ueber Derivate des Isodiazomethans.

(Eingegangen am 19. Juli 1901.)

Als Isodiazomethanderivate sollen die Abkömmlinge der dem echten Diazomethan $CH_2<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}$ isomeren Verbindung $CH<\overset{NH}{\underset{N}{\cdot}}$ bezeichnet werden. Eine Verwechselung mit den anders constituirten Isodiazobenzolderivaten ist wohl trotz des gleich gebildeten Namens ausgeschlossen; sie würde zudem völlig vermieden werden können, sobald die empirische Bezeichnung »*Isodiazobenzolderivate*« allgemein durch den rationellen Namen »Antidiazobenzolderivate« ersetzt werden würde.

Die Aufnahme dieser Versuche wurde durch folgende Erwägungen veranlasst: Die Polymerisationsproducte des Diazoessigesters, die als dimolekulare Diazokörper $[COOH.CHN_2]_2$ erkannt [2]) worden sind, existiren bekanntlich in zwei Structurisomeren, die sich von den ebenfalls isolirten dimolekularen Diazomethanen von der Formel $[CH_2N_2]_2$ ableiten.

1) $CH_2<\overset{N:N}{\underset{N:N}{>}}CH_2$, Bis-Diazomethan = *C*-Dihydrotetrazin

2) $CH<\overset{NH.N}{\underset{N.NH}{>}}CH$. Bis-Isodiazomethan = *N*-Dihydrotetrazin.

Das Erstere ist also ein Polymeres des echten Diazomethans und wird demgemäss auch, wie wir sicher nachweisen konnten, aus Diazomethan im Sonnenlicht erzeugt.

$$2CH_2<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}} = CH_2<\overset{N:N}{\underset{N:N}{>}}CH_2.$$

---

[1]) Zenoni giebt für das Hydrazid den Schmp. 142 — 143° an. Gazz. chim. 20, 520.

[2]) Hantzsch und Silberrad, diese Berichte 33, 59 [1900].

Das zweite Isomere, das Bis-Isodiazomethan, erscheint als Polymeres des Isodiazomethans $CH\!<\!\overset{NH}{\underset{N}{\cdot}}$, welches bisher weder an sich noch in Form von Derivaten bekannt ist.

Die Existenz der beiden Polymeren, von denen gerade das Bis-Isodiazomethan das stabilere ist, liess nun auch die Existenz der beiden monomolekularen Diazomethane, also neben der des echten Diazomethans auch die des Isodiazomethans möglich erscheinen.

Wir haben desbalb nach Repräsentanten dieses Typus gesucht und hierbei zwar nicht das Isodiazomethan selbst, wohl aber Verbindungen aus Diazoessigester erhalten, die, mangels der echten Diazoreactionen, nur als Abkömmlinge des Isodiazoessigesters aufzufassen sein können.

Auf die Existenz des Isodiazomethans schienen einige Beobachtungen von Curtius hinzudeuten. Derselbe hatte bekanntlich lange vor der Entdeckung des Diazomethans durch v. Pechmann drei Verbindungen von der empirischen Formel CH_2N_2 beschrieben, die von ihm allerdings als trimolekular ($C_3H_6N_6$) betrachtet wurden. Da nun aber bereits von Hantzsch und Silberrad zwei derselben (das Bisdiazomethan und das Isobisdiazomethan) als dimolekular erkannt wurden, schien die dritte Verbindung durch ihre sehr abweichenden Eigenschaften, z. B. durch ihre Flüchtigkeit mit Wasserdampf, auf monomolekulare Beschaffenheit, also wegen ihrer Verschiedenheit von dem inzwischen entdeckten echten Diazomethan, auf ihre Auffassung als Isodiazomethan hinzudeuten. Diese Vermuthung hat sich nun freilich nicht bestätigt, und zwar, weil wir die Existenz dieser Verbindung nicht bestätigen konnten, weshalb wir die Arbeit vorher auch an Curtius zur Einsicht gesandt haben; wir haben vielmehr nachweisen können, dass diese von Curtius nur in wässriger Lösung und in sehr kleiner Menge erhaltene, flüchtige Substanz, deren Formel CN_2H_2 nur indirect aus der Analyse eines (übrigens auch nicht existirenden Silbersalzes) abgeleitet wurde, kein chemisches Individuum, sondern wesentlich ein Gemisch von Blausäure und Ammoniak nebst etwas Ameisensäure darstellt; wir haben ferner in Uebereinstimmung mit diesen Beobachtungen auch beweisen können, dass das freie Isodiazomethan, wo es zu erwarten ist, sehr leicht, vielleicht spontan, gemäss der Gleichung:

$$3\,CH\!<\!\overset{NH}{\underset{N}{\cdot}} = 3\,HCN + NH_3 + N_2$$

in Blausäure, Ammoniak und Stickstoff zerfällt, wobei wohl anzunehmen ist, dass letztere beiden Producte aus dem zuerst nach der Gleichung:

$$CN_2H_2 = CNH + NH$$

erzeugten Imid hervorgehen.

Dagegen sind gewisse Isodiazomethanderivate etwas beständiger, nämlich die Metallsalze.

Die Ueberlegung, die zur Entdeckung von fetten Isodiazokörpern geführt und sich somit als richtig erwiesen hat, war einfach die folgende: dass, wenn es gelänge, aus einem fetten Diazokörper von der Formel $R.CH<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}$ Alkaliderivate zu isoliren, dieselben wohl nicht der Formel $R.CMe<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}$, sondern der Formel $R.C<\overset{NMe}{\underset{N}{\cdot}}$ entsprechen, also mit anderen Worten Isodiazomethanderivate sein würden, weil das Alkalimetall (wie sich in der Chemie der Diazokörper bei den Antidiazotaten und auch sonst stets bestätigt hat) an die negativste Stelle im Molekül geht, die, wenn sie nicht vorhanden ist, durch Atomverschiebung hergestellt werden kann. Diesen Bedingungen genügt der Diazoessigester; so ist es auch gelungen, ihn überzuführen in

Salze des Isodiazoessigesters, $COOC_2H_5.C<\overset{N.Na(K)}{\underset{N}{\cdot}}$.

Dieselben entstehen unter gewissen, allerdings subtilen Bedingungen quantitativ aus echtem Diazoessigester durch Natrium- oder Kalium-Aethylat:

$$COOC_2H_5.CH<\overset{N.}{\underset{N}{\vdots}} + NaOC_2H_5 = COOC_2H_5.C<\overset{N.Na}{\underset{N}{\cdot}} + C_2H_5.OH.$$

Diese fetten Isodiazosalze unterscheiden sich von den echten Diazofettkörpern sehr scharf durch ihre Säurestabilität.

Diazoessigester zerfällt bekanntlich schon durch verdünnte Säuren in Stickstoff und Glykolsäure, eine Reaction, die nach den Versuchen über die Spaltung der Diazoniumsalze[1]) wohl unter activer Betheiligung der Säure, also unter primärer Bildung eines spontan zersetzlichen Diazoniumsalzes und secundärer Bildung eines Syndiazohydrates verläuft und folgendermaassen zu formuliren ist:

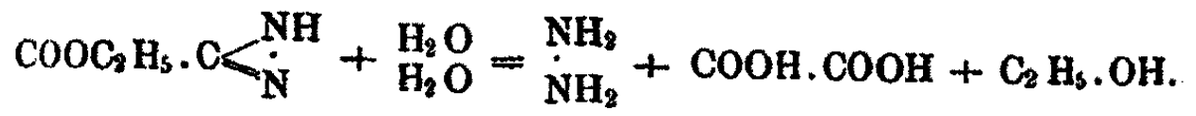
$$R.CH<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}} + HCl = \left[R.CH_2.\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}.Cl\right]$$

$$\left[R.CH_2(Cl)N:N + \overset{OH}{H} \rightarrow R.CH_2(Cl)N:N(OH)H\right] \rightarrow \begin{matrix} R.CH_2.OH \\ N:N \\ Cl.H \end{matrix}.$$

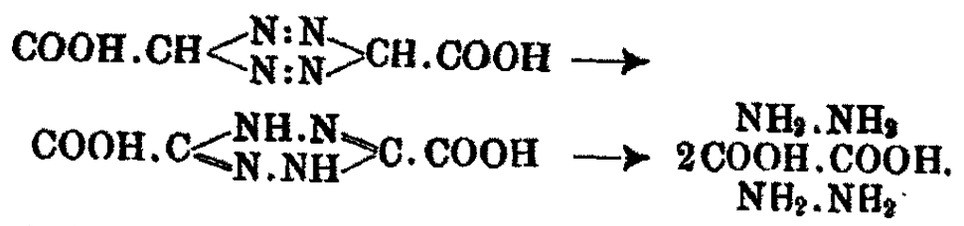
Aus Isodiazoessigestersalzen wird durch Säuren dagegen keine Spur von Stickstoff entwickelt, sondern es entsteht der freie Isodiazoessigester, der auch mit überschüssiger Säure niemals Stickstoff ent-

[1]) A. Hantzsch, diese Berichte 33, 2519 [1900].

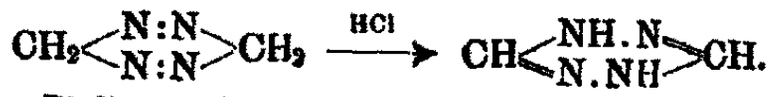
wickelt, sondern dadurch nur langsam, aber fast quantitativ in Hydrazin und Oxalsäure zerfällt:



Damit ist natürlich auch bewiesen, dass diese längst bekannte Reaction, die Curtius zur Entdeckung des Hydrazins führte, nicht der Diazoreihe, sondern der Isodiazoreihe eigen ist, wie auch schon A. Michael[1]) vermuthete. Denn obgleich Hydrazin auch aus der Curtius'schen sogen. Triazoessigsäure, d. i. aus Bisdiazoessigsäure, durch Schwefelsäure entsteht (was wir auch für die völlig reine Säure bestätigen konnten), so ist doch wohl anzunehmen, dass sich Erstere hierbei zuerst in die isomere Bis-Isodiazoessigsäure, d. i. die von Hantzsch und Silberrad isolirte Hydrotetrazindicarbonsäure, verwandelt, die nachgewiesenermaassen durch Säuren erst in Dihydrotetrazin und dann in Hydrazin gespalten wird:

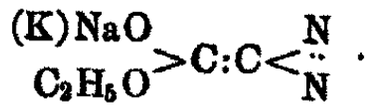


Auch ist diese Isomerisation für das Bisdiazomethan selbst schon von den genannten Autoren nachgewiesen, da sie es durch Salzsäure langsam in Hydrotetrazin isomerisiren konnten:



Bisdiazomethan — Hydrotetrazin

Da das Verhalten des Stickstoffs in diesen aus Natriumäthylat und Diazoessigester erhaltenen Verbindungen ein ganz anderes ist, als im Diazoessigester selbst, ist auch die Möglichkeit ausgeschlossen, dass diese Verbindungen durch Salzbildung an der Carbäthoxylgruppe gebildet sein könnten, also folgende Constitution besässen:



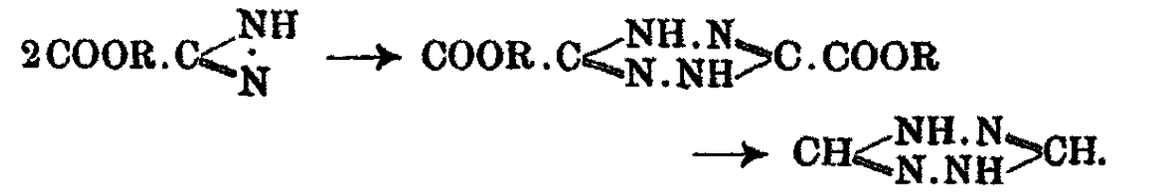
Denn derartige Verbindungen würden natürlich ebenfalls echte Diazofettkörper sein und müssten sich demgemäss mit Säuren auch unter Stickstoffentwickelung zersetzen.

Freier Isodiazoessigester

ist höchst unbeständig und deshalb leider nicht analysirbar. Er polymerisirt sich sehr leicht zu einem sehr stickstoffreichen, aber nicht

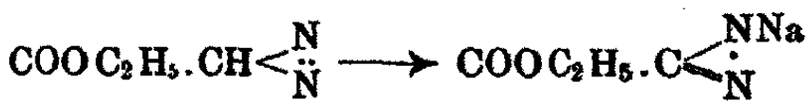
[1]) Journ. f. prakt. Chem. 60, 312.

zu reinigenden Product; da aus diesem Hydrotetrazin, d. i. dimolekulares Isodiazomethan, zu gewinnen ist, dürfte dieses Zersetzungsproduct zum Theil aus Bis-Isodiazoessigester bestehen:



Durch Verseifen des Isodiazoessigesters konnte weder die freie Isodiazoessigsäure noch das Isodiazomethan selbst erhalten werden.

Durch Kalilauge wird neben anderen, schwer fassbaren Stoffen hauptsächlich Bisdiazoessigsäure und etwas Bisazoxyessigsäure gebildet, nicht aber, wie man erwarten könnte, Hydrotetrazindicarbonsäure, d. i. Bis-Isodiazoessigsäure. Diese etwas auffallende Thatsache ist wohl folgendermaassen zu erklären. Die Isodiazogruppe ist an sich unbeständiger als die Diazogruppe, wie denn Isodiazoessigester sich viel leichter zersetzt als Diazoessigester; die Isodiazogruppe wird überhaupt aus der Diazogruppe nur erzeugt durch Alkalimetalle, also durch deren Bestreben, bei der Salzbildung aus Diazoessigester sich nicht an den Kohlenstoff, sondern an den negativeren Stickstoff zu binden.



Dieses Isodiazo-Salz wird in wässriger Lösung autokatalytisch verseift werden und zuerst isodiazoessigsaures Natrium, $COONa.C<^{NH}_{N}$ bilden; wenn aber damit das Metall vom Stickstoff an den Sauerstoff geht, so ist die Ursache der Isomerisation von Diazo in Isodiazo aufgehoben; dadurch wird sich die Isodiazoform, partiell wenigstens, in die Diazoform zurückverwandeln, also diazoessigsaures Salz $COONa.CH<^{N}_{N}$ erzeugen, das zum Theil zersetzt, zum Theil zu bisdiazoessigsaurem Salz polymerisirt wird. Dass dieser Vorgang wirklich eintritt, werden wir unten zeigen.

Andere Metallsalze des Isodiazoessigesters als das Kalium- und Natrium-Salz sind nicht rein darzustellen; hervorzuheben ist aber, dass das einzige, schon vorher bekannte Metallderivat des Diazoessigesters, der von Buchner[1]) direct aus Quecksilberoxyd und Diazoessigester dargestellte Quecksilberdiazoessigester ein wirkliches Diazoderivat ist, dass also das Quecksilber hier auch, wie z. B. nach H. Ley[2]) im Quecksilber-Nitroform, die an Kohlenstoff gebundenen

[1]) Diese Berichte 28, 216 [1895]. [2]) Diese Berichte 32, 1357 [1899].

Wasserstoffatome vertritt. Diese Quecksilberverbindung ist also gar kein echtes Salz, sondern nach H. Ley eigentlich als ψ-Salz zu bezeichnen.

Echter Hg-Diazoessigester
(Pseudo-Salz.)

K-Isodiazoessigester
(Echtes Salz.)

Dies wird dadurch bewiesen, dass Quecksilberdiazoessigester mit Säuren genau wie freier Diazoessigester sofort Stickstoff entwickelt, während die der Iso-Reihe zugehörigen Alkalisalze durch Säuren ohne Stickstoffentwickelung freien Isodiazoessigester abscheiden. Ferner auch dadurch, dass die Alkalisalze mit Quecksilber-Chlorid oder -Nitrat nicht eine Fällung der schwer löslichen Quecksilber-Verbindung erzeugen, was sie bei gleichartiger Constitution beider Salze unbedingt thun müssten, sondern nur reducirt werden.

Durch Kochen des Isodiazoessigesters mit Wasser, aber auch durch Erhitzen desselben für sich, entsteht, ausser Ammoniumcarbonat, ein Product, das alle wesentlichen Eigenschaften des Curtius'schen dritten »Isomeren CH_2N_2« [1]) besitzt, sich aber doch nur als ein Gemisch von Ammoniak und Blausäure erwies, genau wie das nach der speciellen Vorschrift von Curtius dargestellte Präparat, was im experimentellen Theil ausführlich dargethan werden wird. Wie also schon freier Isodiazoessigester höchst unbeständig ist, so zerfällt das freie Isodiazomethan, anscheinend spontan, gemäss der oben angegebenen Gleichung. Obgleich demnach echte Diazofettkörper gegenüber chemischen Stoffen reactionsfähiger sind (da sie durch Säuren zersetzt, durch Alkalien theils zu Isodiazofettkörpern isomerisirt, theils zu Bisdiazoverbindungen polymerisirt werden), so sind doch im freien Zustande die echten Diazofettkörper, die unzersetzt destilliren, entschieden beständiger als die freien Isodiazofettkörper, da sich Letztere eigentlich stets im Stadium der rascheren oder langsameren Selbstzersetzung befinden.

Experimenteller Theil.

Ueber die Einwirkung von Natrium, bezw. von Natriumäthylat auf Diazoessigester liegen bereits einige Notizen von Curtius [2]) vor. Für die von ihm erhaltenen Verbindungen giebt jener Autor keine Formeln an; nach den Angaben im Handbuch von Beilstein sollen dieselben von wechselnder Zusammensetzung sein und den Formeln $N_2CNa.COOC_2H_5$ bezw. $C_4H_5N_2O_2Na + C_2H_5ONa$ entsprechen.

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 556.
[2]) Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 409.

Diese Salze sind wohl wegen der Schwierigkeit, sie zu reinigen, oder in einheitliche Producte zu verwandeln, nicht näher untersucht worden.

Wir haben die Einwirkung von Kalium- und Natrium-Alkoholat auf Diazoessigester genauer studirt und gefunden, dass sich hierbei glatt und quantitativ Monometallderivate des Esters bilden nach der Formel:

$$COOC_2H_5.CHN_2 + C_2H_5O(Na,K)$$
$$= COOC_2H_5.CN_2(Na,K) + C_2H_5.OH,$$

deren Reindarstellung freilich nur unter möglichstem Ausschluss von Wasser und überschüssigem Alkohol gelingt. Diese Metallsalze sind Abkömmlinge des Isodiazoessigesters.

Kaliumisodiazoessigester, $COOC_2H_5.C\begin{matrix}NK\\ \cdot\\ N\end{matrix}$

ist wegen der Löslichkeit von krystallalkoholhaltigem Kaliumäthylat in absolutem Aether bequemer darzustellen als die Natriumverbindung, allerdings auch viel zersetzlicher. Lässt man zu der berechneten Menge von reinem Diazoessigester in ätherischer Verdünnung bei 0° absolut ätherische Kaliumäthylatlösung, die man sehr bequem durch Lösen von 1 Atom-Gew. Kalium in 2 Mol.-Gew. Alkohol enthaltendem absolutem Aether herstellen kann, langsam und unter stetem Umrühren zufliessen, so scheidet sich das Salz sofort als citronengelber, schwerer Niederschlag ab; nachdem man, um ja alles Kaliumäthylat umzuwandeln, noch einige Tropfen Diazoessigester zugesetzt hat, lässt man unter einer Glasglocke etwa ¼ Std. lang absitzen, saugt rasch ab, wäscht mit absolutem Aether 2—3 Mal nach und trocknet auf dem Thonteller. Verfährt man möglichst rasch und verhindert so weit als möglich den Zutritt von atmosphärischer Feuchtigkeit und Kohlensäure, so erhält man das Salz als staubfeines, kleinkrystallinisches, gelbes, höchst hygroskopisches Pulver, das nur kurze Zeit haltbar ist. Diese Kaliumverbindung zersetzt sich, namentlich, wenn sie keinen Aether mehr zurückhält, sehr leicht; sie erwärmt sich von selbst, und zwar manchmal so stark, dass sie sich schliesslich ohne jede nachweisbare Ursache unter Verbreitung einer mächtigen, stinkenden Rauchwolke zu einer den Pharaoschlangen ähnlichen, lockeren Masse aufbläht, eine Reaction, die auch durch Berührung des Salzes mit etwas concentrirter Schwefelsäure herbeigeführt werden kann. Für gewöhnlich lässt sich die Zersetzung jedoch nur daran erkennen, dass das Salz auch im Exsiccator an der Oberfläche rothbraun und feucht wird und schliesslich zu einer schlüpfrigen, unansehnlichen Masse zusammensintert, aus der kein einheitliches Product mehr zu gewinnen ist. Diese Zersetzlichkeit des Salzes schliesst also

jede Reinigung durch Umkrystallisiren aus; sie erklärt wohl auch, weshalb Curtius, der die Alkaliverbindungen wahrscheinlich nicht unter Ausschluss von Feuchtigkeit darstellte, kein reines Präparat erhielt.

Die Analyse des frischbereiteten, trocknen Salzes giebt die Zahlen für die einfache Formel $C_4H_5N_2O_2K$.

$C_4H_5N_2O_2K$. Ber. K 25.0, N 18.42.
Gef. » 25.8, » 18.01.

Natriumisodiazoessigester, $COOC_2H_5.C\overset{NNa}{\underset{N}{<}} + {}^1/_2H_2O$,

konnte stets nur mit einem Gehalt von $^1/_2$ Mol. Wasser erhalten werden und ist vielleicht deswegen etwas beständiger als das Kaliumsalz. Zur Darstellung verreibt man das bei 200° im Oelbade getrocknete Natriumäthylat mit absolutem Aether und lässt diese Suspension in dünnem Strahle unter stetem Turbiniren zu der in einer Kältemischung befindlichen ätherischen Lösung der berechneten Menge Diazoessigester zufliessen. Die Umsetzung geht auch in diesem Falle sofort vor sich; man erhält die Natriumverbindung nach dem Absaugen und Trocknen als gelbes, zartes Pulver, das, im Vacuumexsiccator aufbewahrt, einige Tage fast unverändert haltbar ist, sich jedoch allmählich, obgleich nicht so explosionsartig wie das Kaliumsalz, ebenfalls unter starker Selbsterwärmung zersetzt. Gleich dem Kaliumsalz ist es in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch in absolutem Alkohol, unlöslich; von Wasser und verdünntem Alkohol wird es sehr leicht aufgenommen, lässt sich jedoch aus diesen Lösungen durch Zusatz von Alkohol und Aether nicht wieder unverändert abscheiden. Die Analyse verschiedener Präparate führte zu der empirischen Formel $C_8H_{12}N_4O_5Na_2$.

$C_4H_5N_2O_2Na + {}^1/_2H_2O$. Ber. C 33.1, H 4.1, Na 15.8, N 19.3,
Gef. » 32.74, » 3.76, » 15.3, 15.9, » 18.94, 19.4.

Auch die übrigen Salze des Isodiazoessigesters sind leicht löslich, da die Alkalisalzlösung weder mit den Salzen der alkalischen Erden, noch mit Schwermetallsalzen eine Fällung giebt, sondern nur beim Stehen langsam Carbonate erzeugt. Silbernitrat und Quecksilberoxydulnitrat werden fast augenblicklich zu Metall reducirt, Quecksilberchlorid giebt einen weissen Niederschlag von Chlorür.

Freier Isodiazoessigester, $COOC_2H_5.C\overset{NH}{\underset{N}{<}}$,

scheidet sich beim Uebergiessen der Alkalisalze mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure als ein anfangs fast farbloses, aber sehr zersetzliches Oel ab, ohne jede Stickstoffentwickelung. Dieses Oel löst sich etwas in Wasser, leicht in den üblichen organischen Flüssig-

keiten, bräunt sich aber ziemlich rasch und verharzt schliesslich zu einer glasigen braunen Masse, die an der Luft zerfliesst. Selbst im Kältegemisch war es nicht zum Erstarren zu bringen. Wenn die Salze in ätherischer Suspension mit wässrigen Säuren, oder auch in benzolischer Suspension mit trocknem Salzsäuregas behandelt werden, so erhält man schwach gelbliche Lösungen des Esters in den betreffenden Flüssigkeiten, die etwas haltbarer sind. Sie geben mit Kalium- oder Natrium-Alkoholat sofort Fällungen der ursprünglichen Isodiazosalze mit all' ihren charakteristischen Eigenschaften, als Beweis, dass in den Lösungen wirklich freier Isodiazoessigester enthalten ist. Leitet man trocknes Ammoniakgas ein, so scheidet sich im ersten Augenblick ein fester Körper ab, der aber sogleich braun und zähflüssig wird, und nicht zu weiterer Untersuchung einlädt. Aus einer zunächst mit Wasser gewaschenen, dann mittels Natriumsulfat getrockneten, ätherischen Lösung des Esters lässt sich das Lösungsmittel abdestilliren, ohne dass hierbei, wie aus den Lösungen des echten Diazoessigesters, etwas von der Diazoververbindung mit übergeht. Versucht man den rückständigen öligen Isodiazoessigester vorsichtig im Vacuum zu destilliren, so zersetzt er sich unter Bildung von kohlensaurem Ammonium, Blausäure und Alkohol, sowie Ameisensäure. In diesem Falle konnte auch die Entwickelung von Stickstoff deutlich nachgewiesen werden.

Isodiazoessigester ist demnach nicht nur viel weniger flüchtig als Diazoessigester, sondern überhaupt weder als solcher, noch mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig. Das oben erwähnte, braune, amorphe Product, in das er sich durch Selbstzersetzung im Exsiccator verwandelt, giebt anfangs an Aether noch etwas unveränderten Isodiazoessigester ab, wird aber schliesslich in Aether völlig unlöslich, dafür sehr leicht löslich in Wasser, und zwar mit deutlich saurer Reaction. Alle Reinigungsversuche dieser Substanz waren erfolglos, auch die directe Analyse der gewichtsconstant gewordenen Masse (gef. C 31.64, H 4.5, N 26.8) zeigte nur, dass sie bei ihrer Bildung aus Isodiazoessigester nicht etwa stickstoffärmer, sondern im Gegentheil stickstoffreicher geworden war. Hieraus, sowie aus der Wasserlöslichkeit und der sauren Reaction geht hervor, dass der Isodiazoessigester zum Theil wohl durch das nicht völlig auszuschliessende Wasser verseift worden ist, im übrigen aber sich polymerisirt hat. Dass in diesem braunen, wasserlöslichen Körper wirklich ein polymeres Product und zwar ein *N*-Dihydrotetrazin-Abkömmling, also ein dimolekulares Isodiazomethan-Derivat, enthalten ist, geht aus folgendem Versuch hervor. Kocht man das aus Isodiazoessigester erhaltene Harz anhaltend mit viel Wasser, dampft schliesslich auf ein kleines Volumen ein und fällt mit absolutem Alkohol die braunen Verunreinigungen aus, so erhält man auf Zusatz von verdünnter Salzsäure nach dem Einengen

auf dem Wasserbade gut ausgebildete Krystalle von Hydrotetrazin-Chlorhydrat, $CH<^{NH.N}_{N.NH}>CH.HCl$, allerdings in bescheidener, aber doch genügender Menge, um es durch den Schmp. 150° und die übrigen, von Curtius[1]), sowie Hantzsch und Silberrad[2]) angegebenen Reactionen als solches zu charakterisiren.

Die Spaltung des Isodiazoessigesters in Hydrazin und Oxalsäure durch verdünnte Säuren ist, wie oben erwähnt, für Isodiazokörper ebenso charakteristisch, wie die Spaltung der echten Diazoverbindungen in Stickstoff und Hydroxylkörper, geht aber viel weniger leicht vor sich. Denn im Gegensatz zu der stürmischen Zersetzung des Diazoessigesters durch verdünnte Salzsäure, wird Isodiazoessigester durch verdünnte Säure in der Kälte nur sehr langsam angegriffen. Die Spaltung erfolgt am bequemsten durch Eindampfen der Alkalisalze mit wässriger Salzsäure auf dem Wasserbade. Man erhält alsdann ohne jede Stickstoffentwickelung reichliche Mengen von Hydrazindichlorhydrat, das durch den Schmp. 195° und alle übrigen Reactionen als solches identificirt wurde, während sich ebenso leicht und unzweideutig Oxalsäure nachweisen lässt. Auch beim Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung des Esters in gewöhnlichem (wasserhaltigem) Aether scheidet sich langsam Hydrazinchlorhydrat ab. In essigsaurer Lösung erfolgt die Spaltung ebenfalls, aber viel langsamer. Wird die mit Essigsäure angesäuerte Natriumsalz-Lösung mit Benzaldehyd versetzt, so ist die anfangs klare, später milchige, dunkelbraune Flüssigkeit nach etwa 30 Stunden von einem dichten Krystallbrei von Benzalazin, $C_6H_5.CH:N.N:CH.C_6H_5$, erfüllt. Die haarförmigen, zarten Nadeln zeigen den Schmp. 92° und werden in alkoholischer Lösung durch verdünnte Säuren in Benzaldehyd und Hydrazin gespalten. Eine Analyse ergab die für das Benzalazin berechneten Zahlen:

$C_{14}H_{12}N_2$. Ber. C 80.8, H 5.82, N 13.4.
Gef. » 80.4, » 5.94, » 13.7.

Kalium- bezw. Natrium-Isodiazoessigester und Wasser.

Die Alkalisalze des Isodiazoessigesters lösen sich in Wasser äusserst leicht mit tiefrother Farbe zu einer klaren, alkalisch reagirenden Flüssigkeit. Diese Lösungen sind sehr unbeständig und werden unter fortschreitender Zersetzung bald missfarbig. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich aus der frisch bereiteten Lösung ein schön rothgefärbtes Salz aus, das jedoch, wie die Reactionen zeigten und Analysen bestätigten, aus einem Gemisch von Kaliumcarbonat und

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 548. [2]) Diese Berichte 33, 82 [1900].

bisdiazoessigsaurem Salz besteht, aus welch' letzterem durch secundäre Oxydation leicht Spuren von bisazoxyessigsaurem Salz[1]) hervorgehen.

Durch vorsichtiges Ansäuern kann aus dieser rothen Salzfällung fast reine Bisdiazoessigsäure isolirt werden. Der zur Fällung benutzte Alkohol färbt sich infolge unbekannter Zersetzungsproducte grasgrün, enthält aber auch noch Bisdiazoessigsäure, da die beim Abdunsten der wässrig-alkoholischen Flüssigkeit zurückbleibende, fluorescirende Lauge nach der Neutralisation mit Salpetersäure ein gelbes Silbersalz giebt, das sich mit rauchender Salpetersäure erst grün, dann roth färbt, wie dies für bisdiazoessigsaures Silber charakteristisch[2]) ist. Eine ganz ähnliche, ebenfalls unaufgeklärte Farbenerscheinung tritt ein, wenn man das Estersalz in kalter Lauge löst; die Flüssigkeit färbt sich beim Stehen an der Luft von oben her dunkelgrün, beim Erwärmen verschwindet diese Farbe, und auf Zusatz von Alkohol wird etwas reines, gelbgefärbtes, bisdiazoessigsaures Salz gefällt. Die mit der Verseifung verbundene Polymerisation führt also nicht zu der Bis-Isodiazoessigsäure, ein Vorgang, der bereits oben erklärt worden ist.

Echter Diazoessigester addirt sich bekanntlich nach v. Pechmann mit Sulfiten zu Salzen des Sulfohydrazimethylencarbonesters[3]). Isodiazoessigester giebt dagegen keine analogen Producte, denn der freie Ester reagirt nicht mit primären oder secundären Sulfiten, und seine Alkaliverbindungen werden dadurch in demselben Sinne wie durch Wasser allein zersetzt.

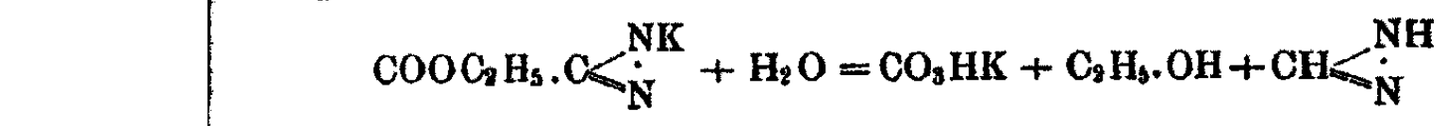
Das Verhalten der Alkalisalze des Isodiazoessigesters gegen Wasser gab den Schlüssel zur Erklärung der im allgemeinen Theil mitgetheilten auffallenden Erscheinungen, die zur Annahme einer Verbindung CN_2H_2 geführt hatten. Abgesehen von der Verseifung und Polymerisation, die zu Bisdiazoessigsäure führt:

$$2\,COOC_2H_5.C\begin{matrix}NK\\ \vdots\\ N\end{matrix} + H_2O = \left(COOK.CH\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix}\right)_2 + 2\,C_2H_5.OH$$

[1]) Anmerkung: Die Vermuthung Piloty's (diese Berichte 34, 1886 [1901]), dass die »Bisazoxyessigsäure« und damit auch das »Bisazoxymethan« keine wirklichen Azoverbindungen, sondern Körper vom Typus des Stickstoffdioxyds sein könnten, theilen wir vollständig. Diese Möglichkeit wurde in unserer Arbeit (diese Berichte 33, 3668 [1900]) nur deshalb nicht discutirt, weil es uns vor allem auf den Nachweis ankam, dass diese Oxydationsproducte der Bisdiazoessigsäure ebenfalls bimolekular, also keine »Tris-Diazoderivate« sind, und weil die Azoxyformeln die einfachsten und auch vorläufig noch bequemsten Formeln sind. Wir haben auch ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Structur des Ringes $C_2N_4O_2$ in den Formeln für Bisazoxyessigsäure und Bisazoxymethan nicht definitiv bestimmt sei, dass die empirischen Formeln sich vielmehr auch structurell anders auflösen lassen.

[2]) Diese Berichte 33, 73 [1900]. [3]) Diese Berichte 28, 1848 [1895].

tritt auch, wie schon oben erwähnt, eine Zersetzung ein, die sehr genau verfolgt wurde, weil sie entsprechend der Gleichung



zu verlaufen und damit zu dem gesuchten Isodiazomethan zu führen schien.

Die angebliche Verbindung CN_2H_2

erwies sich jedoch, obgleich wir natürlich anfangs an deren Existenz ebenso wie Curtius glaubten, und zu den Versuchen, sie zu isoliren mehr als 1 Kilo Diazoessigester verwendet haben, doch als ein Gemisch verschiedener, flüchtiger Stoffe einfacher Art, namentlich von Blausäure und Ammoniak.

Erwärmt man eine wässrige Lösung von Natriumisodiazoessigester, so tritt ein scharfer Geruch auf; beim Destilliren mit Wasserdampf geht ein stark alkalisch reagirendes Destillat vom gleichen Geruch über, in dem wir die mit Wasserdampf flüchtige basische Verbindung von der Formel CN_2H_2 vermutheten, die Curtius [1]) bei der Destillation einer verdünnten, alkalischen Lösung von Triazoessigsäure, d. i. von Bisdiazoessigsäure, erhalten hat. Das Destillat besitzt genau die daselbst aufgeführten Eigenschaften; es fällt Silbernitrat und Quecksilberchlorid, zeigt alkalische Reaction und liefert mit Salzsäure zwar nicht Cyan, wie daselbst angegeben, wohl aber Blausäure und Chlorammonium. Da Curtius die Formel CN_2H_2 aus der Analyse eines Silbersalzes CN_2Ag_2 (in Beilstein's Handbuch ist irrthümlich die Formel $C_3H_6N_3.2AgNO_3$ angegeben) ableitet, haben wir die mit Silbernitrat erhaltene Fällung genau untersucht. Setzt man zu dem Destillat tropfenweise Silberlösung hinzu, so löst sich der an der Einfallstelle zunächst entstehende Niederschlag nach dem Umrühren anfangs wieder auf; erst nach reichlichem Zusatz bleibt ein weisser, am Licht leicht grau werdender Niederschlag bestehen, während die Flüssigkeit immer noch alkalische Reaction zeigt und viel Ammoniak enthält. Der Niederschlag ist leicht löslich in Ammoniak, sehr schwer in Salpetersäure, zeigt aber, je nachdem man ihn aus früheren oder späteren Destillat-Antheilen herstellt, verschiedene Zusammensetzung. Der Silbergehalt schwankte zwischen 79—84 pCt., der Stickstoffgehalt zwischen 6—11 pCt. Dass dieses Destillat, wie hiernach wahrscheinlich, keine einheitliche Verbindung CN_2H_2 enthält, zeigt sich auch aus Folgendem: Da wir anfangs annehmen mussten, dass sich das Salz von einer einheitlichen Muttersubstanz CN_2H_2 ableite, suchten

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 532.

wir Letztere in der Weise zu isoliren, dass wir das Silbersalz mit etwas weniger als der berechneten Menge Salzsäure bei 0° zerlegten. Wir bestimmten zunächst in dem Filtrat nach der Beckmann'schen Gefrierpunkts-Methode das Molekulargewicht, fanden aber ein viel kleineres Mol.-Gewicht, und zwar fast genau das der Blausäure.

19.2705 g H_2O sollten enthalten 0.09734 g CN_2H_2. Depression 0.391°.
23.100 g » » » 0.1388 g CN_2H_2. » 0.473°.

Mol.-Gewicht berechnet: für CN_2H_2 42, für CNH 27.
» » gefunden: 24, 23.6.

Damit war der Verdacht, dass die angebliche Verbindung CN_2Ag_2 im Wesentlichen aus Cyansilber bestanden haben könnte, rege geworden; er wurde dadurch bestätigt, dass wir aus dieser Flüssigkeit reines Cyansilber

Ber. Ag 80.6. Gef. Ag 80.35

ausfällen konnten. Schliesslich ergab sich durch eingehende Untersuchung des Destillates, dass die fragliche Substanz CN_2H_2, das gesuchte Isodiazomethan, bei der Destillation überhaupt nicht übergeht, sondern nur dessen Zersetzungsproducte, d. i. Blausäure und Ammoniak, neben Stickstoff. Das Destillat giebt nämlich beim Erwärmen mit Salzsäure nicht Hydrazin und Ameisensäure, was es als Analogon des Isodiazoessigesters thun sollte, sondern einfach Blausäure und im Rückstand Chlorammonium, wie bereits Curtius fand; beim Erwärmen mit Kalilauge entstehen Ammoniak, Cyankalium und etwas ameisensaures Kalium. Diese Producte treten jedoch nicht erst infolge einer secundären Spaltung des Isodiazomethans durch die Säure, bezw. durch die Lauge auf, vielmehr sind Ammoniak und Blausäure, Ameisensäure und auch Kohlensäure bereits vorgebildet in dem Destillat enthalten. Denn Nessler's Reagens zeigt in dem Destillat sofort, nicht erst infolge langsamer Spaltung nach einiger Zeit, Ammoniak an; ebenso tritt die Berlinerblau-Reaction ohne vorherigen Zusatz von Kalilauge sofort ein. Das Destillat enthält also Cyanammonium. Demzufolge wird auch das Destillat durch Schütteln mit Quecksilberoxyd zum grösseren Theile in weisse, unlösliche complicirte Ammoniakverbindungen von der Natur der sogenannten Praecipitate verwandelt, während ein geringerer Theil als Cyanquecksilber in Lösung geht. Silbernitrat giebt, wie schon oben erwähnt, einen weissen Niederschlag, der im Wesentlichen aus Cyansilber, untergeordnet aus Silberformiat und wohl auch aus Silbercarbonat besteht, und sich deshalb nach einiger Zeit bräunt. Bleiacetat fällt, neben kohlensaurem Blei, ebenfalls ameisensaures Blei aus. Wir constatirten ferner, dass bei wiederholter Destillation die später übergehenden Antheile weniger stark alkalisch reagirten und nur noch schwache Reductionserschei-

nungen hervorriefen, wenn wir Silbernitrat oder Quecksilberoxydulnitrat zufügten. Endlich suchten wir den Körper CN_2H_2 aus der wässrigen Lösung durch Zusatz von kohlensaurem Kalium, bezw. Chlorcalcium oder Ammoniumsulfat abzuscheiden und durch Destillation zu isoliren, erhielten aber aus der auf der concentrirten Salzlösung schwimmenden Schicht beim Fractioniren im Wesentlichen nur etwas Blausäure und viel Alkohol, während eine Verbindung CN_2H_2 nie nachgewiesen werden konnte. Wenn vorher angesäuert und dann fractionirt wurde, ging zwischen 24—30° fast reine Blausäure, später Alkohol sowie etwas Ameisensäure über; der Rückstand enthielt in diesem Falle nur Ammoniumchlorid.

Es entsteht also aus den Alkalisalzen des Isodiazoessigesters kein Isodiazomethan; wenn schon der freie Isodiazoessigester nur vorübergehend besteht und sich sehr leicht zersetzt, so sind diese Eigenschaften dem Isodiazomethan sicher in so hohem Maasse eigen, dass seine Existenz bezweifelt werden muss.

Nun hat allerdings Curtius die »Base« von der empirischen Formel CN_2H_2, die, wie schon erwähnt, alle wesentlichen Eigenschaften des soeben beschriebenen Destillates zeigte, auf andere Weise, nämlich beim Stehen der mit verdünnter Natronlauge versetzten wässrigen Lösung von sogen. *triazoessigsaurem*, d. h. bisdiazoessigsaurem Natrium und auch durch Erhitzen des zugehörigen Esters mit concentrirtem Ammoniak erhalten, wobei die Base im letzteren Falle durch Alkohol als amorphes, weisses Pulver gefällt wurde, das in Wasser äusserst leicht löslich war. Wir haben deshalb beide Versuche wiederholt und sind zu folgendem Resultat gekommen.

Nach Curtius Angaben »über das Verhalten von Triazoessigsäure gegen verdünnte Alkalien« soll sich das Alkalisalz hierbei langsam zersetzen und ein wässriges Destillat liefern, das die Verbindung CN_2H_2 enthalte. Wir constatirten, dass zwar das rohe Salz hierbei ein solches Destillat in geringer Menge erzeugt, dass aber ganz reines bisdiazoessigsaures Natrium in wässriger Lösung mit verdünnter Natronlauge monatelang bei gewöhnlicher Temperatur stehen kann, ohne beim Destilliren ein flüchtiges Product und beim nachherigen Ansäuern etwas anderes als freie Bisdiazoessigsäure zu liefern. Dies hat Curtius übrigens im Texte derselben Arbeit selbst ausdrücklich hervorgehoben.

Das aus unreinem, namentlich direct gefälltem, nicht ausgewaschenem, bezw. nicht umkrystallisirtem, bisdiazoessigsaurem Natrium erzeugte wässrige Destillat verhielt sich in jeder Weise wie das aus Natriumisodiazoessigester erhaltene: Aus der gerade schwach sauer gemachten Flüssigkeit gingen die ersten Antheile von saurer Reaction

über; sie bestanden meist aus Ameisensäure und Blausäure (als Blei- und Silber-Salz nachgewiesen); die nächsten Fractionen zeigten dagegen alkalische Reaction und enthielten Kohlensäure und Ammoniak, während der Rückstand aus Ammonium- und Hydrazin-Salzen und Oxalsäure bestand.

Es ist deshalb höchst wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von concentrirter wässriger Natronlauge auf Diazoessigester nicht nur das Polymerisationsproduct, bisdiazoessigsaures Natrium, sondern auch das Isomerisationsproduct, d. i. das Natriumsalz des Isodiazoessigesters, entsteht; dieses wird dem nur oberflächlich gereinigten Salze leicht noch anhaften und die obigen Zersetzungsproducte bilden. Damit erklärt sich auch die Beobachtung von Silberrad[1]), dass bei der Darstellung von Bisdiazoessigsäure nach der Vorschrift von Curtius und Lang[2]) aus nicht gereinigtem Salz ziemlich viel Ameisensäure und Hydrazin, also die Spaltstücke der Isodiazoreihe, auftreten.

Die Angabe von Curtius, dass aus derartigen Destillaten ein Silbersalz von der Zusammensetzung CN_2Ag_2 erhalten werden könne, glauben wir daher, trotz ihrer Stütze durch eine Analyse, nur auf einen Zufall oder ein Versehen zurückführen zu sollen; denn aus unseren sehr eingehenden Versuchen geht hervor, dass sich Isodiazomethan, wenn dasselbe überhaupt primär gebildet worden ist, jedenfalls spontan zersetzt hat, und zwar wohl entsprechend der Formel:

$$CH\begin{cases}NH\\ \cdot\\ N\end{cases} = HCN + NH,$$

wobei das Imid in Ammoniak und Stickstoff zerfällt und die Blausäure zum Theil zu Ameisensäure verseift wird.

Bei der Einwirkung von concentrirtem Ammoniak auf den Ester der Bisdiazoessigsäure erhielten wir auch auf Zusatz von Alkohol das von Curtius[3]) beschriebene Pulver; dasselbe erwies sich aber als ein Gemisch von Ammoniumcarbonat und Cyanammonium und gab daher auch mit Wasserdampf ein entsprechendes Destillat mit den oben beschriebenen Reactionen.

Im Anschluss an diese Versuche wurde auch das Verhalten von *echtem, reinem Diazoessigester* gegen alkalische Flüssigkeiten nochmals studirt. Kocht man Diazoessigester mit der berechneten Menge

---

[1]) Diese Berichte 33, 71 [1900]. [2]) Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 532.
[3]) Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 556.

20-procentiger Kaliumcarbonatlösung bis zur völligen Lösung am Rückflusskühler und destillirt dann ab, so erhält man ein gleiches Destillat, wie oben angegeben, wodurch also indirect die Bildung von etwas Isodiazoverbindung angezeigt ist. Der Rückstand besteht aus reinem bisdiazoessigsaurem Kalium, das sich nicht in obigem Sinne zersetzt. Der Versuch beweist also, dass Diazoessigester durch alkalische Flüssigkeiten in der Hitze nicht nur zu Bisdiazoessigsäure polymerisirt und verseift, sondern auch zum Theil isomerisirt wird.

Der gebildete Isodiazoessigester zersetzt sich unter diesen Bedingungen vorzugsweise in die oben nachgewiesenen Spaltstücke; zum geringeren Theile wird er aber auch unter den Versuchsbedingungen, d. i. durch Alkalien in der Hitze polymerisirt und verseift werden; denn durch diese, freilich direct nicht bewiesene Annahme, erklärt sich am einfachsten, dass unter diesen Bedingungen nicht nur die Curtius'sche Bisdiazoessigsäure, sondern auch in kleiner Menge die von Hantzsch und Silberrad[1]) aufgefundene Hydrotetrazindicarbonsäure entsteht, die ja Bis-Isodiazoessigsäure ist.

Zum Schluss noch eine kurze Bemerkung über

Diazoessigsaure Salze.

Diazoessigsaures Kalium (Natrium), das zuerst von Curtius[2]) durch Verseifen von Diazoessigester mit Alkalilauge bei gewöhnlicher Temperatur, aber nur in Lösung, später in fester Form von W. Traube[3]) aus Isonitraminessigsäure erhalten wurde, lässt sich aus Diazoessigester in fester Form bequem folgendermaassen isoliren. Man schüttelt äquimolekulare Mengen Diazoessigester und Kalihydrat in etwa 15-procentiger, wässriger Lösung auf der Schüttelmaschine 24—30 Stunden lang, bis eine klare Lösung entstanden ist, und fällt mit Alkohol und Aether zunächst eine schwere, gelbe Lauge, aus der dann nach längerem Stehen gut ausgebildete, gelbe Krystallnadeln von diazoessigsaurem Kalium auskrystallisiren, die trotz mehrmaligen Abspülens mit Alkohol und Aether, wohl in Folge eingeschlossener Mutterlauge, ihre alkalische Reaction beibehalten.

Dieses Salz zeigt alle von Traube angegebenen Reactionen, erweist sich also im Besonderen durch die Zersetzlichkeit durch Säuren unter Stickstoffentwickelung als Salz der echten Diazoessigsäure und nicht etwa als Salz der Isodiazoessigsäure; es behält da-

[1]) Diese Berichte 33, 75 [1900].
[2]) Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 408.
[3]) Diese Berichte 29, 669 [1896].

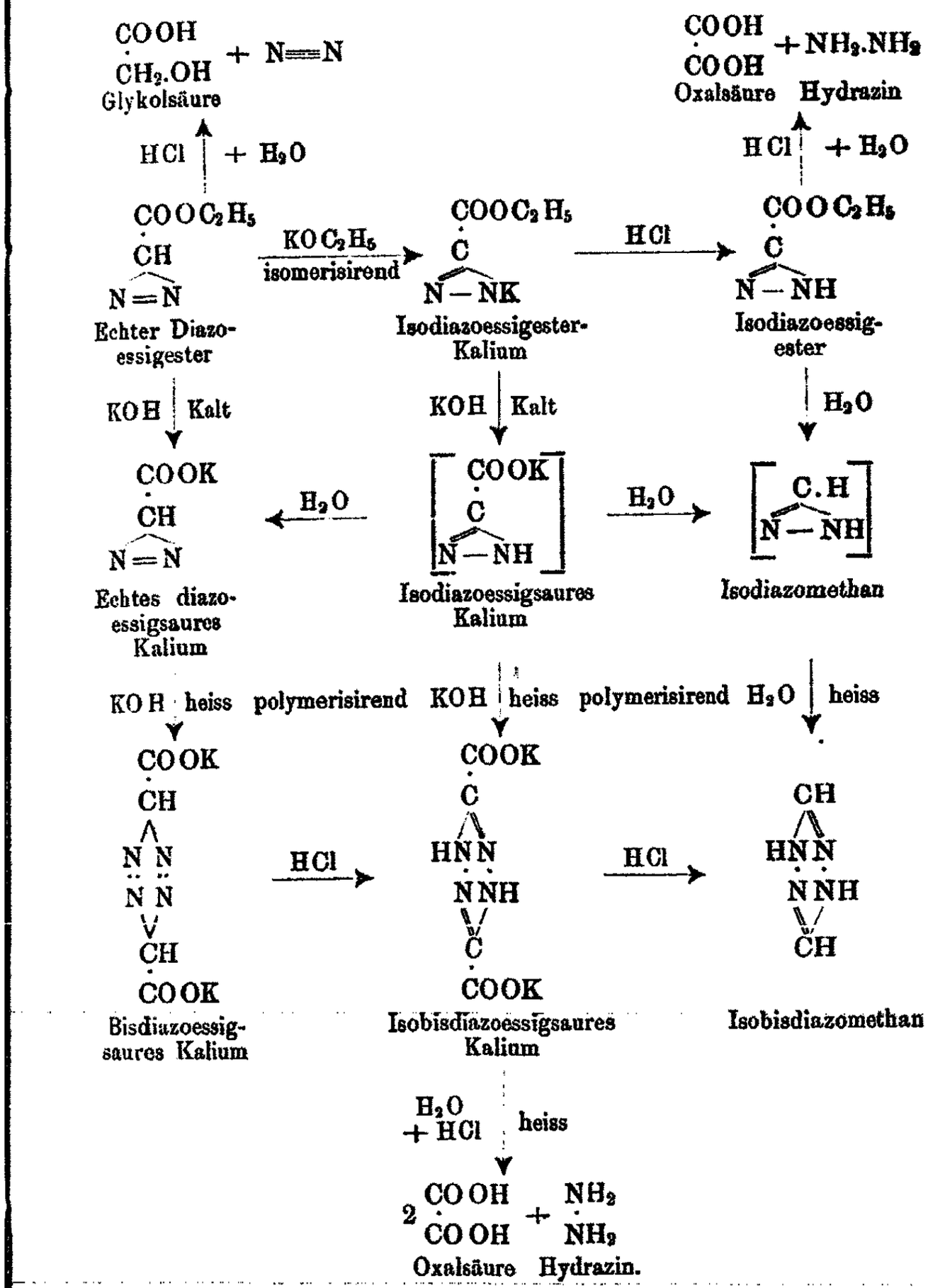
her die bisherige echte Diazo-Formel $COOK.CH<^{N}_{N}$. In concentrirter Kalilauge löst es sich in der Kälte auf, scheidet sich jedoch nach längerer Zeit, schneller beim Erwärmen, schleimig als bisdiazoessigsaures Kalium wieder aus, das durch mehrmaliges Waschen mit absolutem Alkohol körniges Gefüge annimmt. Diese Polymerisation von diazoessigsaurem Salz zu bisdiazoessigsaurem Salz durch concentrirte Alkalilaugen war bisher direct noch nicht nachgewiesen worden:

$$2\,COOK.CH<^{N}_{N} = COOK.CH<^{N:N}_{N:N}>CH.COOK.$$

Wenn sich also diazoessigsaures Salz in concentrirt-alkalischer Lösung beim Erwärmen in bisdiazoessigsaures Salz verwandelt, so wird dasselbe auch für die Salze der Isodiazoreihe möglich sein, und die aus Diazoessigester in geringer Menge gebildete Bis-Isodiazoessigsäure (Hydrotetrazindicarbonsäure) wird also wohl, wie oben erwähnt, durch vorherige Isomerisation des Diazoesters zu Isodiazoessigester und gleichzeitige Polymerisation des Letzteren gebildet worden sein.

Ganz analog der Polymerisation von Diazo- zu Bisdiazo-Essigsäure lässt sich das Diazomethan zu Bisdiazomethan polymerisiren. Diese letztere Reaction erfolgt sogar viel leichter. Wie schon v. Pechmann beobachtete, entfärben sich ätherische Lösungen von Diazomethan langsam; lässt man dieselben im directen Sonnenlicht stehen, so ist der gelbe Rohrinhalt schon nach etwa einer halben Stunde farblos, während sich zugleich etwas Stickstoff entwickelt. Beim Oeffnen ist merklicher Druck vorhanden, ein kleiner Theil des Diazomethans wird also wohl in Aethylen und Stickstoff zerfallen sein. Der Aether hinterlässt beim Abdampfen im Exsiccator weisse Krystalle vom Schmp. 135—136° (Bisdiazomethan schmilzt unsublimirt bei 139°), die auch die für das Bisdiazomethan charakteristischen Fällungen mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid geben.

Die Beziehungen zwischen Diazo- und Isodiazo-Essigester, ihre Polymerisationen und Zersetzungen sind in der folgenden tabellarischen Uebersicht dargestellt. Zu derselben ist nur zu bemerken, dass die gegen Säuren sehr empfindliche Iso-Bisdiazoessigsäure bei der Einwirkung von Salzsäure auf Bisdiazoessigsäure nicht isolirt werden kann, wohl weil sie unter diesen Bedingungen spontan zum Theil in Iso-Bisdiazomethan, zum Theil in Oxalsäure und Hydrazin gespalten wird, dass ferner statt des Isodiazomethans natürlich die Spaltstücke Blausäure, Ammoniak und Stickstoff auftreten.


COOH
CH2.OH
Glykolsäure
+ N≡N
HCl
+ H2O
COOC2H5
CH
N=N
Echter Diazoessigester
KOC2H5
isomerisirend
COOC2H5
C
N—NK
Isodiazoessigester-Kalium
HCl
COOH
COOH
Oxalsäure
+ NH2.NH2
Hydrazin
HCl
+ H2O
COOC2H5
C
N—NH
Isodiazoessigester
KOH
Kalt
COOK
CH
N=N
Echtes diazoessigsaures Kalium
H2O
KOH
Kalt
COOK
C
N—NH
Isodiazoessigsaures Kalium
H2O
C.H
N—NH
Isodiazomethan
KOH
heiss
polymerisirend
COOK
CH
N N
N N
CH
COOK
Bisdiazoessigsaures Kalium
HCl
KOH
heiss
polymerisirend
COOK
C
HNN
NNH
C
COOK
Isobisdiazoessigsaures Kalium
HCl
H2O
heiss
CH
HNN
NNH
CH
Isobisdiazomethan
H2O
+ HCl
heiss
2 COOH
COOH
Oxalsäure
+ NH2
NH2
Hydrazin.

392. A. Werner und J. Kunz: Ueber Phenanthrylamine.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. Juli 1901.)

Eine Notiz in der von J. Schmidt veröffentlichten Arbeit[1]): »Ueber das 9-Amidophenanthren«, aus der wir ersehen, dass sämmtliche isomeren Nitrophenanthrene haben dargestellt werden können, veranlasst uns, über Versuche zu berichten, die, ohne die Nitrophenanthrene als Zwischenproducte zu benutzen, zur Gewinnung von zwei isomeren Phenanthrylaminen geführt haben.

Unsere Versuche schliessen sich an eine Reihe von Arbeiten an, die in den letzten Jahren im hiesigen Laboratorium über Phenanthrenabkömmlinge durchgeführt worden sind und deren Resultate binnen Kurzem im Zusammenhange mitgetheilt werden sollen.

Bei unseren Versuchen sind wir von zwei aus Phenanthrenmonosulfosäuren dargestellten Phenanthrolen ausgegangen. Das eine Phenanthrol ist identisch mit demjenigen, welches Pschorr[2]) aus Dimethylmorphol (3.4-Dimethoxyphenanthren) durch rauchenden Jodwasserstoff gewonnen hat, es ist also 3-Phenanthrol. Die Darstellung desselben, vom Phenanthren ausgehend, ist von Löwenstein[3]) schon vor drei Jahren beschrieben worden. Das zweite Phenanthrol[4]), das als Ausgangsmaterial gedient hat, ist bis jetzt auf anderem Wege nicht erhalten worden. Es ist höchst wahrscheinlich, dass die Hydroxylgruppe in diesem Oxyphenanthren die 2-Stellung einnimmt, und wir werden es dem entsprechend als 2-Phenanthrol bezeichnen.

Die ersten Versuche zur Darstellung des 3-Phenanthrylamins sind von T. Frey[5]) unternommen worden; er erhitzte 3-Oxyphenanthren mit Chlorcalciumammoniak und gewann dabei eine Base, die den Schmp. 143° zeigte; sie entsteht nach dieser Methode jedoch in so

---

[1]) Diese Berichte 34, 1463 [1901]. [2]) Diese Berichte 33, 1821 [1900].

[3]) B. Löwenstein, Ueber einige Derivate des Phenanthrens. Inauguraldissertation, Zürich 1898.

[4]) Dieses Phenanthrol entsteht aus einer Sulfosäure, die sich nach Gräbe's Vorschrift für die Sulfurirung von Phenanthren bildet. Bei der Absättigung mit Baryumcarbonat fällt diese Sulfosäure als schwer lösliches Baryumsalz mit dem Baryumsulfat aus und kann durch Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Gemisch isolirt werden. Beim Eindampfen der mit Kali abgesättigten Lösung erhält man ein blättriges Kaliumsalz, das durch Verschmelzen mit Alkali das neue Phenanthrol giebt, welches Letztere in gewohnter Weise isolirt wird. Aus Ligroïn umkrystallisirt, bildet es farblose Nadeln vom Schmp. 169°.

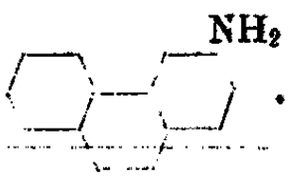
[5]) T. Frey, Ueber einige Derivate des Phenanthrens. Inauguraldissertation, Zürich 1900.

schlechter Ausbeute, dass wir damals auf eine genauere Untersuchung verzichten mussten. Die Möglichkeit, dass das Ammoniak, in anderer Form zur Einwirkung gebracht, das Amidophenanthren in besserer Ausbeute liefern würde, veranlasste uns, diesbezügliche Versuche wieder aufzunehmen. Wir haben im Wesentlichen zwei Methoden erprobt: 1. Die Einwirkung von wässrigem Ammoniak unter Druck bei 200—220° und 2. diejenige von Acetamid, resp. eines Gemisches von Natriumacetat, Chlorammonium und Eisessig bei höherer Temperatur. Die Ausbeuten sind am besten beim letzten Verfahren; man gewinnt an rohem Acetamidophenanthren etwa das Gewicht des angewendeten Phenanthrols.

Es hat sich aber im Verlauf der Untersuchung die eigenthümliche Thatsache ergeben, dass die aus dem Acetylderivat durch Spaltung gewonnene Base im Schmelzpunkt verschieden ist von derjenigen, die Frey durch Einwirkung von Chlorcalciumammoniak gewonnen hat und die auch beim Erhitzen von 3-Phenanthrol mit Ammoniak und Salmiak entsteht. Während die Letztere bei 143° schmilzt, zeigt die Erstere den Schmp. 87.5°.

Die beiden verschieden schmelzenden Basen geben dasselbe Acetylproduct, das bei 200—201° schmilzt und beim Verseifen nur die niedriger schmelzende Modification entstehen lässt. Welcher Art die zwischen den beiden Basen bestehende Isomerie ist, kann bis jetzt aus Mangel an Thatsachen nicht erörtert werden. Es ist aber doch schon festgestellt worden, dass beide Modificationen aus ihren gut krystallisirenden salzsauren Salzen durch Alkali wieder unverändert zurückgewonnen werden können.

Aus dem 2-Oxyphenanthren, welches bei 169° schmilzt, ist durch Amidirung mit einem Gemisch von Salmiak, essigsaurem Natrium und Eisessig zu etwa 50 pCt. der theoretischen Ausbeute das 2-Acetylamidophenanthren gewonnen worden und aus diesem die entsprechende Base, die bei 85° schmilzt. Von allgemeinem Interesse dürfte noch sein, dass es nicht gelingen wollte, die Amidophenanthrene zu diazotiren. Salpetrige Säure greift die Basen zwar an, doch scheint die Wirkung in anderer Richtung zu verlaufen.

3-Phenanthrylamin, 

.

α-Modification (Schmp. 143°).

Diese Verbindung entsteht, wie schon erwähnt wurde, bei de Einwirkung eines Gemisches von wässrigem Ammoniak und Salmiak auf Phenanthrol im geschlossenen Rohr bei 200—220°:

$$C_{14}H_9.OH + NH_3 = C_{14}H_9.NH_2 + H_2O.$$

Man erhält etwa 15 pCt. an Amin; die Base wird am besten aus Ligroin umkrystallisirt und erscheint dann in perlmutterglänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 143°.

0.1036 g Sbst.: 7.1 ccm N (24°, 724 mm).

$C_{14}H_{11}N$. Ber. N 7.25. Gef. N 7.29.

In verdünnter Salzsäure löst sich das Amidophenanthren zur klaren Flüssigkeit auf, aus der sich auf Zusatz von concentrirter Salzsäure das salzsaure Salz in blättrigen, kleinen Krystallen ausscheidet. Das Chlorhydrat ist, auch in stark salzsäurehaltigem Wasser, in der Hitze viel leichter löslich als in der Kälte. Das Sulfat ist sehr schwer löslich. Aus dem Chlorhydrat erhält man die Base durch Alkali zurück, wobei sie sich selbst aus heisser Lösung sofort fest abscheidet.

β-Modification (Schmp. 87.5°).

Diese Modification der Verbindung entsteht aus dem Acetylderivat. Die Spaltung des Acetamidophenanthrens scheint durch alkalische Mittel nur sehr langsam zu erfolgen; glatt und sehr schnell, schon bei Wasserbadtemperatur, gelingt sie durch Salzsäure in alkoholischer oder Eisessig-Lösung. Das Chlorhydrat scheidet sich in gut ausgebildeten Nadeln ab. In heissem Wasser ist dieses zu 4—5 pCt., in kaltem weniger löslich. Es scheidet sich jedoch im letzteren Fall stets etwas freie Base ab, die sich in Folge der hydrolytischen Spaltung bildet. Durch Zusatz von Salzsäure wird das Chlorhydrat aus der wässrigen Lösung ausgesalzen. Das Sulfat ist bedeutend weniger löslich als das Chlorhydrat.

Aus den heissen wässrigen Salzlösungen erscheint die Base auf Zusatz von Alkali in Oeltropfen, die beim Abkühlen erstarren.

Aus Ligroin krystallisirt dieses Amidophenanthren je nach der Concentration in wolligen oder blättrigen Krystallen aus, die den Schmp. 87.5° zeigen. In Alkohol ist es sehr leicht, in Xylol etwas weniger löslich; kochendes Wasser nimmt nur wenig der Base auf.

0.1347 g Sbst.: 0.4394 g CO_2, 0.07 g H_2O. — 0.1621 g Sbst.: 10.65 ccm N (16°, 726 mm).

$C_{14}H_{11}N$. Ber. C 87.05, H 5.7, N 7.25.
Gef. » 87.21, » 5.66, » 7.29.

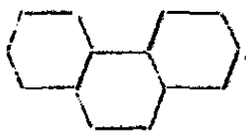
Acetyl-3-Phenanthrylamin, $C_{10}H_9.N.H.CO.CH_3$.

Die zu besprechende Verbindung stellt man am besten dar durch Erhitzen von 3-Phenanthrol mit einem Gemisch von essigsaurem Natrium, Chlorammonium und Eisessig im geschlossenen Rohr während etwa 9 Stunden auf 280—300°. Durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Xylol wird sie gereinigt; man erhält etwa

75 pCt. der Theorie an reinem Acetkörper. Es stellt weisse Blättchen dar, die den Schmp. 200—201° haben, in heissem Xylol zu etwa 5 pCt. löslich sind und sich beim Abkühlen dieser Lösung fast vollständig ausscheiden. Dasselbe Acetylderivat gewinnt man durch Acetylirung der beiden Modificationen des 3-Phenanthrylamins mit Essigsäureanhydrid. Auch Gemische der aus den verschiedenen Basen dargestellten Acetylamine zeigen denselben Schmelzpunkt. Durch Spaltung des aus dem bei 143° schmelzenden Amidophenanthren gewonnenen Acylderivates wurde die Base vom Schmp. 87.5° erhalten.

0.1468 g Sbst.: 0.4395 g CO_2, 0.0745 g H_2O. — 0.1883 g Sbst.: 10.6 ccm N (23°, 726 mm).

$C_{16}H_{13}NO$. Ber. C 81.7, H 5.53, N 5.96.
Gef. » 81.66, » 5.64, » 6.04.

2-Phenanthrylamin,  .NH_2.

Das salzsaure Salz des 2-Amidophenanthrens wird aus der entsprechenden Acetylverbindung durch Einwirkung von Salzsäure in stark essigsaurer Lösung bei Wasserbadtemperatur dargestellt. Es scheidet sich als Krystallpulver schon in der Kälte aus und kann durch Auflösen in Wasser und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt werden. In heissem Wasser ist es etwa zu 1 pCt., in kaltem sehr schwer löslich. Durch Alkali geht es in die freie Base über, die man aus Ligroin umkrystallisirt. Die derben, strahlig gruppirten, schwach gelblich gefärbten Krystalle schmelzen bei 85°. Die Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol, Xylol und Wasser entsprechen den beim 3-Phenanthrylamin angegebenen, nur dass das 2-Isomere in sämmtlichen Lösungsmitteln etwas weniger löslich ist.

0.1147 g Sbst.: 0.3638 g CO_2, 0.0593 g H_2O. — 0.1200 g Sbst.: 8.1 ccm N (22°, 730 mm).

$C_{14}H_{11}N$. Ber. C 87.05, H 5.7, N 7.25.
Gef. » 86.70, » 5.75, » 7.32.

Acetyl-2-Phenanthrylamin, $C_{14}H_9.NH.COCH_3$.

Diese Verbindung entsteht aus dem bei 169° schmelzenden Oxyphenanthren nach der bei der isomeren Verbindung beschriebenen Methode. Die Ausbeute ist weniger gut; man erhält etwa 50 pCt. der Theorie. Aus Xylol krystallisirt, bildet es weisse, glänzende Blättchen vom Schmp. 225—226°, die in Eisessig, Alkohol und Xylol leicht, in Ligroïn wenig löslich sind. Xylol nimmt beim Kochen etwa 1¼ pCt. auf, die sich beim Erkalten fast vollständig ausscheiden.

0.1209 g Sbst.: 0.3619 g CO_2, 0.064 g H_2O. — 0.1834 g Sbst.: 10.3 ccm N (24°, 723 mm).

$C_{16}H_{13}NO$. Ber. C 81.7, H 5.53, N 5.96.
Gef. » 81.64, » 5.8, » 5.97.

Mit der eingehenden Untersuchung der hier beschriebenen Basen sind wir beschäftigt und werden später darüber berichten.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juli 1901.

---

393. Joh. Pinnow: Die photochemische Zersetzung der Jodwasserstoffsäure, ein Beitrag zur Kenntniss der Sensibilatorenwirkung.

[Vorgetragen in der Sitzung am 24. Juni vom Verfasser.]
(Eingegangen am 8. Juli 1901.)

In einer kurzen Notiz[1]) wurde mitgetheilt, dass Substanzen, welche bekanntermaassen sich im Lichte zersetzen, die Fluorescenzhelligkeit von Lösungen des Fluoresceïns, Acridinsulfats, Chininbisulfats, Anthracens, β-Naphtylamins vermindern, und dass andererseits solche Körper, welche das Fluorescenzlicht schwächten, bei der folgenden Prüfung sich als lichtempfindlich erwiesen. Weil indessen nur die Verbindungen lichtempfindlich sind, welche Licht absorbiren, so gab diese Beobachtung ein Mittel an die Hand, farblose Präparate, zumal der Kohlenstoffchemie, unter geringem Substanzaufwand und ohne umfangreichen Apparat auf Lichtabsorption zu prüfen.

Schon seit langem[2]) weiss man, dass Chlor-, Brom- und Jod-Wasserstoff die Fluorescenz des Chininbisulfats herabsetzen bezw. vernichten. Salzsäure oxydirt sich im Sonnenlicht nach Backeland[3]) und L. L'Hôte[4]); die photochemische Zersetzung des Jodwasserstoffs ist zumal von Berthelot[5]) und Bodenstein[6]) studirt worden. Die Fähigkeit der Halogenwasserstoffsäuren, Licht zu absorbiren, dürfte deshalb über allem Zweifel erhaben sein und das Chinin in dem Gemisch die Rolle eines Vermittlers, eines optischen Sensibilators, spielen. Indessen bemerkt Knoblauch[7]) über die Ent-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2], 63, 239 [1901].
[2]) Hartley, Proc. Chem. Soc. 1892, 188.
[3]) Bull. de l'Acad. royale Belg. 1886.
[4]) Ann. chim. anal. appl. 5, 208 [1900]. [5]) Compt. rend. 127, 143 [1898].
[6]) Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 23 [1897].
[7]) Wiedemann's Ann. 54, 217.

leuchtung nur als Ionen fluorescirender Verbindungen, zu welchen, wenn überhaupt ein Körper, das Chininbisulfat zu rechnen wäre: »Auf die Veränderung des Dissociationsgrades dürften die meisten in der Litteratur angegebenen Aenderungen der Helligkeit fluorescirender Lösungen bei Zusatz von Säuren oder Basen zurückzuführen sein«. Wird diese Erklärung auf die Combination Chininbisulfat-Jodwasserstoff angewandt, so ist nicht einzusehen, weshalb nicht auch Schwefelsäure die Fluorescenz vermindern soll, und noch viel weniger, weshalb Schwefelsäure, wie ein besonderer Versuch gelehrt hat, die durch Jodwasserstoff stark beeinträchtigte Fluorescenz wieder ein wenig aufbessert. Das Gleiche gilt vom Acridin. Im Einklange mit dieser Beobachtung wirkt Chininbisulfat bisweilen, Acridin stets auf Jodwasserstoff als optischer Sensibilator, und diese Wirkung wird eingeschränkt oder vernichtet durch Zugabe von Schwefelsäure. Denn nunmehr wird eine grössere Lichtmenge als Fluorescenzlicht diffus reflectirt und geht für die Zersetzung verloren. Die Verminderung des Fluorescenzlichtes beruht also auf der Lichtabsorption des Jodwasserstoffs.

Gegen die ausschliessliche Verwerthung der vom Jodwasserstoff beschlagnahmten Lichtenergie für einen chemischen Process spricht der geringe Umfang desselben und gegen die alleinige Umwandlung in Wärme die sensibilatorische Wirkung des Chinins und Acridins. Bei diesen Combinationen wie bei der Belichtung einzelner Substanzen findet man, dass nur ein sehr geringer Bruchtheil der Lichtenergie für chemische Processe in Frage kommt.

Versuchsanordnung und Uebelstände des Verfahrens.

Statt der für jeden Versuch frisch darzustellenden Jodwasserstoffsäure belichtete ich in directem Sonnenlicht verdünnte Lösungen von Jodkalium und Mineralsäure in gleich weiten Probirgläsern, welche in Gestellen postirt waren, die ich mir aus einem Holzblock mit zweiseitlichen Pflöcken und Draht angefertigt hatte. Die Verwendung gewöhnlicher Probirglasgestelle hatte Unregelmässigkeiten in der Belichtung zur Folge. Die Gläser wurden in gleichen, von der Gesammtversuchsdauer abhängigen Zeiträumen umgesetzt. Anderenfalls erlitten die in der Mitte befindlichen Lösungen, durch das von den Hinterwandungen der beiderseits flankirenden Röhrchen reflectirte Licht getroffen, eine stärkere Zersetzung. Trotz dieser Vorsichtsmaassregel kann die Brauchbarkeit der Versuche, nämlich durch zeitweise Bewölkung, beeinträchtigt werden.

Das ausgeschiedene Jod wurde mit $^n/_{1000}$-Thiosulfatlösung in einem hohen, 2.5 cm weiten, mit eingeriebenem Glasstopfen versehenen Gefässe (ohne Halsverengung) titrirt. Dieses Verfahren ist

wie die nachstehenden Versuche lehren, durchaus zulässig, sofern man sich löslicher Stärke bedient, bei gedämpftem Lichte arbeitet und gegen Ende der Titration die Flüssigkeit der Länge nach gegen einen weissen Hintergrund betrachtet. Die Titrationsdauer ist ohne Einfluss auf das Resultat; doch setzte ich stets der Färbung entsprechend gleich eventl. mehrere ccm Thiosulfat zu. Durchschütteln der Länge nach vermehrte die Jodausscheidung nicht. Selbst eine durch einen letzten Tropfen $^n/_{1000}$-Thiosulfatlösung entfärbte Lösung von 10 g Jodkalium und 73 g Schwefelsäure im Liter scheidet in der ersten Minute kein Jod wieder aus; nur ausnahmsweise kamen concentrirtere und daher zersetzlichere Lösungen in Betracht. Vier Proben der gleichen belichteten Jodwasserstofflösung verbrauchten 5.46, 5.56, 5.5 und 5.52 ccm $^n/_{1000}$-Thiosulfat; den Proben II und III waren gleich anfangs 4.5 bezw. 5.3 ccm Thiosulfat beigemischt worden, während Versuch IV absichtlich verzögert wurde.

Die folgenden beiden Versuchsreihen zeigen die Bedeutung gleicher Weite der Probirröhren. Belichtet wurden während 2 Stunden bei wechselndem Lichte je 20 ccm, enthaltend 5 g Jodkalium und 36.9 g Schwefelsäure im Liter; die Röhren wurden nach je 10 Minuten umgesetzt.

Schichthöhe von 20 ccm in mm	134.5	113.5	139.5	117.5	131
Verbrauch an ccm $^n/_{1000}$-Thiosulfat	5.3	4.75	5.66	4.84	5.46

45 Minuten belichtet bei wolkenlosem Himmel; umgesetzt nach je 7 Minuten.

Schichthöhe	123.5	133	107	130	117	132.5
Titer	6.7	6.83	6.63	6.86	6.66	6.9

In der Zersetzung verdünnter Jodwasserstoffsäure im Lichte und Bestimmung der ausgeschiedenen Jodmengen ist ein Mittel gegeben, Gefässe auf photochemische Gleichwerthigkeit zu prüfen, natürlich nur bezüglich der Strahlen, welche den Jodwasserstoff zersetzen unter Berücksichtigung des Verhältnisses, in welchem die verschiedenen Strahlengattungen einwirken.

Die durch Erwärmung bedingten Störungen dürften für die verschiedenen Flüssigkeiten gleich gross ausfallen. Zwei Lösungen, die je 5 g Jodkalium und 14.76 bezw. 36.88 g (10 bezw. 25 Aequivalente) Schwefelsäure im Liter enthielten, hatten nach Belichtung

von 9 Uhr 45 Min. bis 12 Uhr 45 Min. am 12. April die Temperatur 19.7° bezw. 20° angenommen, während nach den unten angegebenen Titrationen aus der an Schwefelsäure reicheren Lösung durchschnittlich die doppelte Jodmenge abgeschieden war.

Der Lichtverlust durch Reflexion und Absorption seitens der Glaswandung lässt sich nicht vermeiden, beträgt indessen nur bis 10 pCt. In drei gleich weiten Probirgläsern wurden je 15 ccm einer Lösung von 5 g Jodkalium und 36.88 g Schwefelsäure (25 Aequivalente) im Liter am 21. April von 12 Uhr 2 Min. bis 1 Uhr 25 Min. belichtet. Zwei Röhrchen (II und III) waren in weitere Probirgläser eingesenkt und wurden durch zwei feine Wulste aus Hanfzwirn in gleichem Abstande von den Wandungen des umschliessenden Röhrchens gehalten. Für Versuch III war der Zwischenraum mit destillirtem Wasser angefüllt. Der Abstand zwischen äusserem und innerem Röhrchen betrug 1.02 bezw. 1.07 mm. Titer I 6.86, 6.16, 7.13 ccm. Die Wiederholung des Versuches mit Wechsel in der Wasserbeschickung (belichtet am 22. April von 11 Uhr 17 Min. bis 12 Uhr 50 Min.) gab die Werthe: I 11.33, II 10.95, III 12.68 ccm. Die bemerkenswerthe Reactionssteigerung in den Versuchen III (7 bezw. 12 pCt.) rührt daher, dass in diesem Falle nicht nur das Strahlenbündel in Betracht kommt, welches in gerader Linie die Zersetzungsflüssigkeit trifft, sondern auch die beiden flankirenden Streifen, welche durch das umspülende Wasser nach dieser hin abgelenkt werden.

Ferner wird durch das ausgeschiedene Jod Licht absorbirt, in Wärme verwandelt und geht für den photochemischen Process verloren. Auch an sich wird die Zersetzung verlangsamt, je mehr Jod ausgeschieden ist, wie die im Dunkeln ausgeführten Versuche beweisen; beide Umstände verzögern relativ die Zersetzung der concentrirteren Lösungen, und der Zersetzungsgrad dieser wird daher für die Beurtheilung der Brauchbarkeit der Resultate maassgebend sein.

In blauem Lichte schreitet die Zersetzung ungehindert fort, in gelbem ist sie fast gleich Null. Die Jodkalium-Schwefelsäure-Lösung wurde in dem oben beschriebenen Apparate belichtet (am 22. April von 2 Uhr 26 Min. bis 3 Uhr 32 Min.), während der Zwischenraum der Doppelröhrchen mit ammoniakalischer Kupfervitriol- bezw. Kaliumchromat-Lösung beschickt war. Die ohne Strahlenfilter belichtete Lösung verbrauchte 13.15 ccm, die in blauem Lichte gestandene 13.5, die in gelbem 0.9 ccm Thiosulfat. Ferner wurden belichtet je 15 ccm, enthaltend 3 g Jodkalium und 9.12 g (= 10.3 g Aequivalente) Schwefelsäure im Liter am 5. Juni von 12 Uhr 47 Min. bis 2 Uhr 47 Min. I (ohne Strahlenfilter) 8.04 ccm, II (umspült von $^n/_{250}$-Jodjodkaliumlösung) 1.8 ccm, III (umspült von $^n/_{250}$-Jodjodkaliumlösung, die noch

5 g lösliche Stärke pro Liter enthielt) 0.41 ccm Thiosulfat. Durch Zugabe löslicher Stärke zur Jodlösung wird das Absorptionsvermögen dieser für die brechbareren Strahlen nicht vermindert, wie die spectroskopische Prüfung zeigte. Der Erfolg ist vielmehr dem zu vergleichen, als wenn zu dem Absorptionsspectrum des Jods noch ein zweites, das der Jodstärke hinzuträte mit dem nicht eben scharfen Maximum im Gelb.

In welchem Grade von der Belichtungsdauer die relative Jodausscheidung abhängig und das Versuchsergebniss durch übermässige Ausdehnung beeinflusst wird, lässt folgende Zahlenreihe erkennen. Belichtet wurden je 100 ccm, die 0.5 g Jodkalium und 10 bezw. 25 Aequivalente Schwefelsäure enthielten, am 12. April von 9 Uhr 45 Min. an.

ccm Thiosulfat wurden verbraucht von 10 ccm		Belichtungszeit	Quotient
A	B	Min.	
1.15	3.08	85	2.68
2.47	5.71	150	2.31
3.7	7.3	225	1.97
5.33	10.3	310	1.93
6.5	11.57	400	1.78
6.89	12.16	490	1.76

Nur während der ersten 150 Minuten ist die ausgeschiedene Jodmenge der Schwefelsäureconcentration proportional.

Den Angaben über photochemische Processe ist nicht nur die Versuchsdauer, sondern, wie es Berthelot [1]) gethan, auch die Zeitangabe beizufügen. Denn dieselben Zusätze und Concentrationsänderungen haben zu verschiedenen Zeiten verschiedenen Einfluss ausgeübt. Vielleicht hängen die Abweichungen der Versuchsergebnisse zusammen mit dem Wechsel der atmosphärischen Strahlenabsorption durch Wasserdampf. Daher müssen, wenn man den Einfluss verschiedener Zusätze vergleichen will, die Reihen der Lösungen neben einander belichtet und auch Vor- und Nach-Mittagsversuche angestellt werden.

Jodkalium und Schwefelsäure.

Im Dunkeln hält die Oxydation des Jodwasserstoffes mit der Vermehrung der Schwefelsäure nicht Schritt. Bei constantem molekularem Verhältnisse zwischen Jodkalium und Schwefelsäure steigt die Jodausscheidung beträchtlicher als der Concentration entspricht. Der Einfluss der Temperatur ist noch nicht studirt worden.

[1]) Compt. rend. 127, 143 [1898].

g KJ in 1 L	g H_2SO_4 in 1 L	Aequivalente H_2SO_4 auf 1 KJ	20 ccm verbrauchten $^n/_{1000}$-Thiosulfat nach		
			24 Stdn.	48 Stdn.	73½ Stdn.
4	7.375	6.25	0.35	0.74	1.22
4	14.75	12.5	0.52	1.12	1.84
4	29.5	25	0.98	1.94	3.5

Die Lösungen waren in Erlenmeyer-Kolben angesetzt, und auf der Vergrösserung der Zutrittsfläche für den Sauerstoff beruht wohl die Reactionssteigerung am dritten Tage.

1 Liter enthielt		25 ccm verbrauchten $^n/_{1000}$-Thiosulfat		Zersetzt sind pCt. Jodwasserstoff	
g KJ	g H_2SO_4 (25 Aeq.)	nach 2¼ Std.	n. 11¼ Std.	I.	II.
1	7.375	—	0	—	0
2	14.75	—	0.2	—	0.07
3	22.125	0.24	0.71	0.05	0.15
4	29.5	0.52	1.81	0.09	0.30
5	36.875	1.0	3.43	0.13	0.46
6	44.25	1.72	5.8	0.19	0.66
7	51.625	2.4	8.25	0.23	0.78
8	59	3.3	10.91	0.27	0.91
9	66.375	3.92	12.94	0.29	0.95
10	73.75	4.82	15.44	0.32	1.03
11	81.125	—	17.74	—	1.07

Im Lichte ist die Jodausscheidung der Schwefelsäure proportional, wenn die Jodkaliumconcentration nicht 1 g pro Liter überschreitet. In höheren Concentrationen ist die Beschleunigung stärker.

Belichtet am 7. Juni von 11 Uhr 32 Min. bis 1 Uhr 2 Min., umgesetzt nach je 15 Min.

1 Liter enthielt			25 ccm verbrauchten Thiosulfat	pCt. Jodwasserstoff sind zersetzt
g KJ	H_2SO_4 g	H_2SO_4 Aeq.		
1	0.295	1	0.27	0.18
1	0.59	2	0.53	0.35
1	1.18	4	1.0	0.66
1	2.36	8	2.0	1.33
1	4.72	16	3.65	2.42
1	9.44	32	6.4	4.25
2	0.59	1	0.33	0.11
2	1.18	2	0.67	0.22
2	2.36	4	1.67	0.55
2	4.72	8	2.91	0.97
2	9.44	16	6.0	1.99

Belichtet je 25 ccm am 9. Juni von 9 Uhr 43 Min. bis 10 Uhr 28 Min.

g KJ	H_2SO_4 g	H_2SO_4 Aeq.	ccm Thiosulfat	pCt. HJ zersetzt
4	2.95	2.5	0.46	0 08
4	5.9	5	1.25	0.21
4	11.8	10	3.11	0.52
4	17.7	15	6.06	1.01
4	23.6	20	9.53	1.58
4	29.5	25	12.57	2.09
10	5.9	2	1.44	0.10
10	11.8	4	4.28	0.28
10	17.7	6	8.5	0.56
10	23.6	8	12.99	0.86
10	29.5	10	16.86	1.12

Vermehrung des Jodkaliums von 1 auf 2 g pro Liter schränkt die Jodausscheidung ein wenig ein, Vermehrung von 4 auf 10 g befördert dieselbe. Lässt man bei steigender Concentration das Verhältniss zwischen Jodkalium und Schwefelsäure constant, so ergiebt sich ein deutlicher Einfluss der Belichtungszeit. Man trage die ccm Thiosulfat als Ordinaten, die g KJ als Abscissen ein: War der Versuch in den ersten Vormittagsstunden ausgeführt, so sind die Punkte durch eine gerade Linie verbunden; graphische Wiedergabe der Versuche aus späteren Vormittagsstunden lässt nur eine kleine Ausbauchung der Curve erkennen; während des Nachmittags wurde stets die gleich oder annähernd gleiche Jodausscheidung bei Concentrationen von 2—5 g Jodkalium beobachtet. Zu noch späterer Zeit geht die Zersetzung mit steigender Concentration zurück. Das molekulare Verhältniss zwischen Jodkalium und Schwefelsäure in nachstehender Tabelle ist 1 : 12.5 (= 25 Aequivalente). Belichtet wurden je 25 ccm I. am 13. Juni von 5 Uhr 34 Min. bis 8 Uhr 34 Min., II. am 14. Juni von 9 Uhr 45 Min. bis 12 Uhr 45 Min., III. am 17 Juni von 2 Uhr 27 Min. bis 3 Uhr 27 Min., IV. kurz vor dem 2. April von 2 Uhr 50 Min. bis 4 Uhr 13 Min. (die Röhrchen waren bei diesem Versuche nicht umgesetzt worden), V. am 17. Juni von 4 Uhr 55 Min. bis 5 Uhr 50 Min. Zu den Versuchen II bis IV hat directes Sonnenlicht gedient.

KJ g	g H_2SO_4	Verbrauch an Thiosulfat I.	II.	III.	IV.	V.	Zersetzt sind pCt. KJ I.	II.	III.	IV.	V.
1	7.375	0.85	1.26	0.64	2.53	0	0.56	0.84	0.42	1.68	0
2	14.75	1.8	1.96	1.59	3.59	0	0.60	0.65	0.53	1.19	0
3	22.125	2.83	2.64	2.37	3.56	1.4	0.63	0.58	0.52	0.79	0.31
4	29.5	3.79	3.74	2.5	3.55	1.2	0.63	0.62	0.42	0.59	0.19
5	36.875	4.88	4.76	2.5	3.85	1.02	0.65	0.63	0.33	0.51	0.13
6	44.25	6.26	6.11	2.76	4.6	0.92	0.69	0.68	0.31	0.51	0.10
7	51.625	7.24	6.6	3.36	5.6	0.61	0.69	0.63	0.32	0.53	0.06
8	59	8.03	8.86	4.08	7.2	1.9	0.67	0 74	0.34	0.60	0.16
9	66.375	8.56	10.3	4.24	9.46	2.25	0.63	0.76	0.31	0.70	0.17
10	73.75	9.04	—	4.7	11.22	2.67	0.60	—	0.31	0.75	0.18
11	81.125	9.45	11.95	5.35	11.85	3.12	0.57	0.72	0.32	0.72	0.19

Berechnet man aus der vorstehenden Tabelle und den Angaben über die Zersetzung des Jodwasserstoffs im Dunklen die den einzelnen Concentrationen entsprechenden Reactionsbeschleunigungen durch das Licht, so erhält man je nach Intensität des Letzteren die Zahl 4 für Lösungen von 4—6 g Jodkalium im Liter. Trägt man die Reactionsbeschleunigungen als Ordinaten, die Concentrationen als Abscissen ein, so nehmen die die Punkte verbindenden Curven von 5—7 g Jodkalium pro Liter an einen fast wagerechten Verlauf; die Wirkung des Lichtes ist dann auf ein Minimum herabgesunken.

Diese Thatsache steht im Einklange mit der Beobachtung C. Schuyten's[1]), dass Jodoform sich stärker in verdünnter Lösung zersetzt, und der Angabe Joffre's[2]) über die grössere Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe bei schwächerer Färbung. Sie harmonirt auch mit der Thatsache, dass keineswegs die concentrirten Lösungen von Fluorescenzmitteln am stärksten leuchten, sondern bis zu einer bestimmten Verdünnung steigt das Leuchten an (für Chininbisulfat 1:200), bleibt zunächst constant (bis 1:400), sinkt dann mässig und erst bei starker Verdünnung (1:25000) proportional der Concentration. Die nachfolgenden Versuche mit Chinin und Acridin legen es nahe, dass Fluorescenz und photochemische Zersetzung auch hinsichtlich der Vorgänge im Moleküle einander nahestehen.

v. Lommel hat schon Pogg. Ann. 143, 31 in der Fluorescenz eine Resonanzerscheinung gesehen, und neuerdings rechnet W. Nernst[3]) mit der Erklärung photochemischer Processe durch Resonanz. Der erneute Anstieg der Zersetzung beruht daher auf der grösseren Oxydirbarkeit concentrirter Jodwasserstofflösungen als der Steigerung der Concentration entspricht.

Jodkalium und Salzsäure bezw. Phosphorsäure.

Salzsäure und Phosphorsäure unterscheiden sich nicht wesentlich in ihrer Wirkung von der Schwefelsäure, nur wirkt Salzsäure im Lichte wie im Dunklen durchschnittlich doppelt so stark wie Schwefelsäure, in concentrirteren Lösungen noch etwas energischer; die Oxydation des Gemisches Jodkalium — Phosphorsäure wird durch Licht verhältnissmässig wenig beschleunigt. Denn im Lichte war die Zersetzung bei Gegenwart von Schwefelsäure 5—7 Mal so stark wie bei Gegenwart von Phosphorsäure, im Dunklen war das Verhältniss etwa 9:5.

[1]) Bull. acad. roy. Belg. [3] 38, 625 [1900].
[2]) Bull. soc. chim. 49, 860 [1888]. [3]) Theoretische Chemie [3] 695.

g KJ	Salzsäure		ccm Thiosulfat	pCt. KJ zersetzt
	g	Aeq.		
1	5.5	25	3.94	2.62
2	11	—	4.69	1.56
3	16.5	—	5.25	1.16
4	22	—	6.84	1.14
6	33	—	12.96	1.43
4	5.5	6.25	2.36	0.39
4	11	12.5	3.6	0.60
4	16.5	18.75	4.94	0.82
2	22	50	5.85	1.94
6	—	16.67	7.46	0.83
8	—	12.5	8.62	0.72

Belichtet waren je 25 ccm am 10. Juni von 9 Uhr 45 Min. bis 10 Uhr 45 Min.

g KJ	Phosphorsäure		ccm Thiosulfat	pCt. KJ zersetzt
	g	Aeq.		
1	4.92	25	1.73	1.15
2	9.84	—	2.14	0.71
3	14.76	—	1.99	0.44
4	19.68	—	1.64	0.27
6	29.52	—	1.66	0.18
4	4.92	6.25	0.82	0.14
4	9.84	12.5	1.23	0.20
4	14.76	18.75	1.65	0.27[1])
2	19.68	50	3.76	1.25
6	—	16.67	1.24	0.14
8	—	12.5	1.27	0.11

Belichtet waren je 25 ccm am 9. Juni von 3 Uhr 38 Min. bis 4 Uhr 45 Min.

g KJ	Phosphorsäure		ccm Thiosulfat	pCt. KJ zersetzt
	g	Aeq.		
4	4.92	6.25	1.12	0.19
—	9.84	12.5	1.62	0.27
—	14.76	18.75	1.88	0.31
—	19.68	25	2.2	0.37
—	29.52	37.5	2.65	0.44
2	9.84	25	2.75	0.91
4	19.68	—	2.1	0.35
6	29.52	—	1.7	0.19
8	39.36	—	1.86	0.15
10	49.2	—	2.04	0.14

Belichtet waren je 25 ccm am 10. Juni von 1 Uhr 1 Min. bis 3 Uhr 5 Min.

[1]) Anscheinend sind versehentlich 25 Aequivalente Phosphorsäure beigemischt worden, wie das Resultat der folgenden Versuchsreihe nahelegt.

Gleichzeitige Wirkung der verschiedenen Säuren.

g KJ	g Säure	Aeq. Säure	Name	ccm Thiosulfat	pCt. KJ zersetzt
4	4.92	6.25	Phosphorsäure	0.32	0.05
—	9.84	12.5		0.44	0.07
—	19.68	25		0.78	0.18
8	19.68	12.5		0.82	0.07
4	7.375	6.25	Schwefelsäure	1.34	0.22
—	14.75	12.5		2.84	0.47
—	29.5	25		5.66	0.94
—	5.5	6.25	Salzsäure	2.5	0.42
—	11	12.5		5.27	0.84
—	22	25		14.52	2.41
8	22	12.5		18.75	1.56

Belichtet waren je 25 ccm am 11. Juni von 10 Uhr 7 Min. bis 11 Uhr 9 Min.

Zersetzung im Dunklen.

Die Lösungen, enthaltend 10 g Jodkalium und je 25 Aequivalente Säure im Liter, blieben 17 Stunden im Dunklen stehen.

g und Name der Säure	Beimischung	Mol. auf 1 KJ	ccm Thiosulfat
73.8 g H_2SO_4	—	—	16.4
55 g HCl	—	—	35.1
49.2 g H_3PO_4	—	—	9.1
73.8 g H_2SO_4	62 g Na_2SO_4, 10 aq	3.2	12.1
»	33.5 g K_2SO_4	3.2	10.7
»	28.2 g NaCl	8	17.9

Einfluss von Salzen.

Kalium- und Natrium-Sulfat vermindern im Dunkeln und bei Nachmittagsbeleuchtung die Zersetzung um fast den gleichen Betrag (35 und 28 pCt. bei Gegenwart von 3.2 Mol. Kaliumsulfat auf 1 Mol. Jodkalium). Bei einem Vormittagsversuche hatte Kaliumsulfat keinen Einfluss ausgeübt. Der die Wasserstoffionenconcentration und damit auch die Zersetzung einschränkende Einfluss des Kaliumsulfats müsste durch eine den Sulfaten eigene, sensibilatorizche Wirkung compensirt sein. Belichtet wurden am 11. Juni von 3 Uhr 13 Min. bis 4 Uhr 2 Min. je 25 ccm, enthaltend 4 g Jodkalium und 23.6 g = 20 Aequivalenten Schwefelsäure im Liter.

Moleküle Salz	g Kaliumsulfat (I)	g Natriumsulfat (II)	ccm Thiosulfat	
			I	II
0	—	—	8.71	—
1	4.19	7.75	7.1	10.2
2	8.38	15.5	6.6	9.6
4	16.76	31	5.93	6.6
8	33.52	62	3.58	3.23
16	67.02	124	1.94	1.62

Belichtet wurden je 25 ccm am am 5. April von 11 Uhr 30 Min. bis 1 Uhr, enthaltend 4 g Jodkalium und 29.5 g = 25 Aequivalenten Schwefelsäure im Liter; die Röhrchen wurden nicht umgesetzt.

Kaliumsulfat		ccm Thiosulfat
g	Mol.	
0	0	8.2
2.1	0.5	8.25
4.19	1	8.3
8.38	2	8.31
16.76	4	8.26
33.52	8	8.18

Im Dunkeln beschleunigen Chloride die Jodabscheidung, wie ja auch Salzsäure stärker als Schwefelsäure die Zersetzung fördert; im Lichte wirken sie hemmend. Die Beschleunigung, welche die Oxydation des Jodwasserstoffs durch Licht erfährt, wird stärker beeinträchtigt durch die Lichtabsorption der Chloride als die Reaction durch in Freiheit gesetzte Salzsäure gesteigert wird. Kaliumbromid wirkt je nach Belichtung und Concentration bald hemmend, bald fördernd ein, immer indessen energischer als Kaliumchlorid. Die gleiche Erscheinung beobachtet man am Chinin, während Acridin stets als Sensibilator auftritt.

I. Belichtet wurden je 25 ccm, enthaltend 4 g Jodkalium und 23.6 g = 20 Aequivalenten Schwefelsäure im Liter, am 21. Juni von 8 Uhr 43 Min. bis 9 Uhr 43 Min.

II. Belichtet wurden je 25 ccm von gleichem Gehalte an Jodkalium und Schwefelsäure am 20. Juni von 10 Uhr 37 Min. bis 11 Uhr 37 Min.

I				II				III
g in 1 L	Mol. auf 1 KJ		ccm Thiosulfat	g in 1 L	Mol. auf 1 KJ		ccm Thiosulfat	ccm Thiosulfat
0	0	Chlorkalium	7.91	0	0	Chlorkalium	5.3	7.59
1.80	1		7.89	1.80	1		5.36	—
3.59	2		7.26	3.59	2		5.19	—
7.18	4		6.36	7.18	4		4.91	—
14.37	8		5.16	14.37	8		4.3	—
28.74	16		3.8	28.74	16		4.2	—
1.41	1	Chlornatrium	7.76	1.44	0.5	Bromkalium	5.96	7.55
2.82	2		7.65	2.87	1		6.0	7.16
5.63	4		6.94	5.64	2		6.12	6.94
11.26	8		5.91	11.29	4		9.82	6.24
22.52	16		4.84	16.93	6		—	5.82

III. Belichtet wurden je 25 ccm von gleichem Gehalte an Jodkalium und Schwefelsäure am 21. April von 12 Uhr 10 Min. bis 1 Uhr 25 Min. ohne Umsetzen der Röhrchen.

Einfluss des Chinins und Acridins.

Im Allgemeinen beschleunigt Chinin die Oxydation des Jodwasserstoffs. Bleibt das Verhältniss zwischen Jodkalium und Schwefelsäure constant, so scheint diese seine Neigung zumal bei Concentrationen unter 6 g Jodkalium pro Liter zur Geltung zu kommen, wohingegen für höhere Concentrationen eine Steigerung der Chininmenge in weiterem Umfange von Einfluss ist. Bei Gegenwart von nur 2—4 g Jodkalium im Liter war eine Vermehrung des Chinins über 0.1 g hinaus zumeist ohne Bedeutung. In seltenen Fällen — seither nur in den Vormittagstunden beobachtet — schränkte ein Chininzusatz die Zersetzung ein. Welche Wirkung der von der Jahreszeit abhängige Wechsel der Lichtintensität hat, konnte noch nicht ermittelt werden.

Belichtet wurden je 25 ccm am 6. April von 10 Uhr 10 Min. bis 10 Uhr 56 Min. ohne Umsetzen, Lösung 7—12 enthaltend 0.1 g Chinin im Liter.

g KJ in 1 L	g H_2SO_4 = 10 Aeq.	ccm Thiosulfat	pCt. KJ zersetzt
3	8.86	2.37	0.52
4	11.81	3.77	0.63
5	14.76	6.02	0.80
6	17.72	8.58	0.95
7	20.66	10.7	1.02
8	23.62	13.43	1.11
3	8.86	3.2	0.71
4	11.81	4.66	0.77
5	14.76	6.14	0.82
6	17.72	8.47	0.94
7	20.66	10.45	0.99
8	23.62	12.4	1.03

Belichtet wurden je 25 ccm, enthaltend (I) 2 g Jodkalium und 5.91 g Schwefelsäure = 10 Aequivalenten im Liter, (II) 6 g Jodkalium und 17.72 g Schwefelsäure = 10 Aequivaten im Liter (zwischen 6. und 15. April) von 12 Uhr 47 Min. bis 1 Uhr 20 Min.

III. Belichtet wurden je 25 ccm, enthaltend 10 g Jodkalium und 73.75 g Schwefelsäure = 25 Aequivalenten im Liter am 19. April von 9 Uhr 10 Min. bis 10 Uhr 47 Min.

Belichtet wurden je 25 ccm, enthaltend 10 g Jodkalium und 29.5 g Schwefelsäure = 10 Aequivalenten im Liter am 20. April (IV) von 1 Uhr 41 Min. bis 2 Uhr 45 Min., (V) von 4 Uhr 5 Min. bis 4 Uhr 55 Min., sämmtliche Versuche ohne Umsetzen.

g Chinin in 1 L	ccm Thiosulfat				
	I	II	III	IV	V
0	2.07	12.6	8.79	8.16	1.94
0.1	2.28	8.48	7.9	9.26	2.41
0.2	2.35	7.3	7.25	9.52	2.6
0.4	2.31	5.33	6.47	10.4	2.78
0.6	2.26	4.25	—	10.65	2.9
0.8	2.19	3.83	6.18	10.74	2.88

Belichtet wurden je 25 ccm, enthaltend 5 g Jodkalium und 14.75 g = 10 Aequivalenten Schwefelsäure im Liter, am 18. Juni von 2 Uhr 14 Min. bis 3 Uhr 14 Min. Die Röhrchen wurden umgesetzt.

g Chinin in 1 L	ccm Thiosulfat
0	1.86
0.05	2.2
0.1	2.44
0.2	2.5
0.3	2.6
0.4	2.65
0.5	2.69
0.8	2.76
1.2	2.68

Wiederbelebung der Fluorescenz durch Schwefelsäure.

Die Fluorescenz einer durch Jodkalium zum Theil entleuchteten Chininbisulfatlösung wird durch Schwefelsäure wieder aufgebessert; es wird nach der neuen Schwefelsäurezugabe mehr Licht als Fluorescenzlicht diffus reflectirt und geht für den photochemischen Process verloren.

1 ccm Chininbisulfatlösung (1 : 400) und 1 ccm Jodkaliumlösung (1 g : 20 ccm) werden zu 25 ccm aufgefüllt (A); die gleichen Mengen werden aufgefüllt, aber unter Zugabe von 0.25, 2.5 und 12.5 ccm Schwefelsäure (1 Vol. : 10 Vol.) = Lösung B—D. Die Fluorescenz steigt von A nach B nur schwer erkennbar, von B nach C deutlich, von C nach D kräftig an. Dient statt des Chinins eine Acridinchlorhydratlösung 1 : 1000, so zeigt sich die gleiche Erscheinung.

In schwefelsäurereicherer Lösung wird daher Chinin nicht die gleiche Beschleunigung der Oxydation bewirken, wie in schwefelsäureärmerer Lösung. Belichtet wurden am 21. Juni von 2 Uhr 45 Min. bis 3 Uhr 22 Min. je 25 ccm, enthaltend 4 g Jodkalium und (1—5) 11.81 g = 10 Aequivalenten Schwefelsäure, (6—10) 29.5 g = 25 Aequivalenten Schwefelsäure.

g Chinin in 1 L	ccm Thiosulfat	pCt. KJ zersetzt
0	2.73	0.45
0.05	3.6	0.60
0.1	3.89	0.65
0.2	4.07	0.68
0.4	4.4	0.73
0	7.3	1.21
0.05	7.54	1.25
0.1	7.45	1.24
0.2	7.4	1.23
0.4	7.06	1.17

Das Ergebniss dieser Versuche widerlegt die Auffassung, als sei die Verminderung der Fluorescenz des Chininbisulfats durch Jodwasserstoff die Folge verminderter elektrolytischer Dissociation. Dass es sich vielmehr um einen Absorptionsvorgang handelt, beweist die Gemeinsamkeit zum mindesten eines Theiles der Strahlen, welche die Fluorescenz des Chininbisulfats erregen und die Oxydation des Jodwasserstoffs beschleunigen. Denn das durch Chinin filtrirte Licht hat seine Wirksamkeit auf Jodwasserstoff zum Theil eingebüsst.

In den oben beschriebenen Doppelröhrchen wurden am 16. Juni von 10 Uhr 15 Min. bis 12 Uhr 15 Min bei trübem Himmel je 15 ccm belichtet, enthaltend 5 g Jodkalium und 25 Aequivalente Schwefelsäure im Liter. Die von Wasser umspülte Lösung verbrauchte 2.64, die von Chininbisulfat (1:400) umschlossene nur 1.7 ccm $^{n}/_{1000}$-Thiosulfat.

Ob die Beziehungen in der Lichtabsorption, welche zwischen Jodwasserstoff und Chinin im Vorstehenden nachgewiesen sind, und die, welche eine einmalige Beobachtung sensibilatorischer Wirkung des Kaliumsulfats zwischen Jodwasserstoff und Schwefelsäure möglich erscheinen lässt, ihre Ergänzung finden in dem Verhalten des Chinins zu Schwefelsäure, d. h. in der Fluorescenz des Chininbisulfats, müssen weitere Versuche lehren. Hinsichtlich der Sensibilatorenwirkung sei noch darauf hingewiesen, dass auch grelles rothes Licht auf Bromsilber wirkt, also von diesem absorbirt wird; die Sensibilatoren machen Bromsilber für die minder brechbaren Strahlen nicht erst schlechthin empfänglich, sondern steigern nur diese Empfindlichkeit ausserordentlich. Das Gleiche dürfte für die hier besprochenen Combinationen gelten.

Es erübrigt sich, die beim Chinin gemachten Ausführungen beim Acridin zu wiederholen; nur daran sei erinnert, dass dieses stets als Sensibilator wirkt und weitaus energischer als das Chinin sich zumal bei einer Concentrationssteigerung geltend macht. Hervorzuheben wäre noch, dass zwischen dem Maass der Steigerung der Oxydation

durch Acridin und der Stärke der Zersetzung der acridinfreien Lösungen ein naher Zusammenhang besteht, der vielleicht für photometrische Messungen, die sich auf einen längeren Zeitraum erstrecken, die Grundlage abgeben könnte.

Steigerung der Acridinconcentration.

Belichtet wurden je 25 ccm, enthaltend 6 g Jodkalium und 44.25 g = 25 Aequivalente Schwefelsäure im Liter, am 21. April von 10 Uhr 15 Min. bis 11 Uhr 1 Min. ohne Umsetzen.

g Acridin in 1 L	ccm Thiosulfat	pCt. Jodkalium zersetzt
0.0	6.06	0 67
0.004	7.7	0.85
0.008	8.46	0.94
0.016	9.66	1.07
0.032	11.18	1.24
0.048	13.02	1.44

Steigerung der Jodwasserstoffconcentration.

Belichtet wurden je 25 ccm (I) am 9. April von 10 Uhr 6 Min. bis 11 Uhr 42 Min., (II) Anfang April von 2 Uhr 33 Min. bis 4 Uhr 30 Min. (beide Male ohne Umsetzen), (III) am 22. Juni von 3 Uhr 59 Min. bis 4 Uhr 49 Min. (mit Umsetzen). Die unter dem Strich angegebenen Lösungen enthielten 0.02 g Acridin.

g Jodkalium in 1 L	g Schwefelsäure 10 Aeq.	ccm Thiosulfat			Quotient		
		I	II	III	I	II	III
2	5.9	—	—	3.7	—	—	—
3	8.86	3.98	2.58	3.57	—	—	—
4	11.81	3.88	2.46	3.57	—	—	—
5	14.76	3.86	2.65	3.43	—	—	—
6	17.72	4.09	3.16	4.15	—	—	—
7	20.66	4.6	3.52	—	—	—	—
8	23.62	5.35	4.46	—	—	—	—
2	5.9	—	—	6.54	—	—	1.77
3	8.86	5.5	3.76	6.9	1.38	1.46	1.93
4	11.81	5.85	3.85	6.95	1.51	1.56	1.95
5	14.76	6.05	3.9	6.86	1.57	1.47	2.0
6	17.72	6.45	4.09	7.1	1.58	1.3	1.71
7	20.66	6.75	4.5	—	1.47	1.29	—
8	23.62	7.76	—	—	1.45	—	—

Wiederbelebung der Fluorescenz durch Schwefelsäure hat auch Verminderung der Wirkung des Acridins zur Folge. Belichtet wurden am 22. Juni je 25 ccm, enthaltend 4 g Jodkalium und 11.81 g = 10

Aequivalente Schwefelsäure von 1 Uhr 51 Min. bis 2 Uhr 39 Min. (1—5) und je 25 ccm, enthaltend 4 g Jodkalium und 29.5 = 25 Aequivalenten Schwefelsäure bis 2 Uhr 25 Min.

No.	g Acridin	ccm Thiosulfat	pCt. Jodkalium zersetzt
1	0.0	5.0	0.83
2	0.004	6.32	1.05
3	0.008	7.18	1.19
4	0.016	8.33	1.35
5	0.032	9.43	1.57
6	0.0	7.0	1.16
7	0.004	8.05	1.34
8	0.008	8.4	1.39
9	0.016	9.04	1.50
10	0.032	9.92	1.65

Endlich ergab ein Versuch in den Doppelröhrchen, dass Jodwasserstoff und Acridin auf gleiche Strahlen reagiren. Belichtet wurden je 15 ccm, enthaltend 5 g Jodkalium und 25 Aequivalente Schwefelsäure im Liter, am 15. Juni von 12 Uhr 30 Min. bis 4 Uhr 45 Min. bei trübem Himmel. Der Verbrauch der einfach umschlossenen Lösung war 7.24 ccm, der von Wasser umspülten 8.26 ccm, der von Acridinlösung umspülten 3.46 ccm $^n/_{100}$-Thiosulfat.

Stettin. Privatlaboratorium.

---

394. Emil Fischer: Synthese der 1.5-Piperidindicarbonsäure.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Juli 1901.)

In der Hoffnung, die 1.5-Diaminopimelinsäure und daraus durch Abspaltung von Kohlensäure die 1.5-Diaminocapronsäure (Lysin) zu erhalten, habe ich die Einwirkung von Ammoniak auf den Dibrompimelinsäureester,

$$C_2H_5O_2C.CHBr.(CH_2)_3.CHBr.CO_2C_2H_5,$$

untersucht.

Die Reaction verlief aber nicht im erwarteten Sinne, obschon das Ammoniak in grossem Ueberschuss und mit Ausschluss von Lösungsmitteln zur Anwendung kam. An Stelle der erwarteten Diaminosäure, beziehungsweise deren Amid, wurden zwei isomere Producte $C_7H_{13}O_2N_3$ isolirt. Beide sind Doppelamide, denn sie verlieren bei der Verseifung mit Barythydrat oder Bleioxyd zwei Stickstoffatome als Ammoniak und liefern dabei zwei isomere Dicarbonsäuren von der Formel $C_7H_{11}O_4N$.

Unter der Voraussetzung, dass der Dibrompimelinsäureester die oben angeführte, von Willstätter[1]) aufgestellte Structurformel hat, betrachte ich dieselben als stereoisomere Piperidindicarbonsäuren, deren Entstehung leicht zu erklären ist, bemerke aber, dass der directe Beweis für ihre Beziehungen zum Piperidin noch nicht erbracht ist. Die Bildung der Amide würde nach folgendem Schema erfolgen:

$$CH_2\!<\!\begin{matrix}CH_2.CHBr.CO_2C_2H_5\\CH_2.CHBr.CO_2C_2H_5\end{matrix} + 5NH_3$$

$$= 2C_2H_5.OH + 2NH_4Br + CH_2\!<\!\begin{matrix}CH_2.CH.CONH_2\\ \\CH_2.CH.CONH_2\end{matrix}\!>\!NH$$

Piperidindicarbonsäuren sind durch die Arbeiten von Besthorn[2]) und Königs[3]) in grösserer Zahl bekannt geworden und ihre Stereoisomerie ist durch die Beobachtungen des Ersteren über die Hexahydrochinolinsäure so gründlich beleuchtet worden, dass hier wenig mehr zu thun bleibt. Ich habe mich deshalb in Anbetracht des ziemlich theuren Materials darauf beschränkt, die Existenz der beiden neuen Säuren festzustellen. Es liegt nahe, sie als *cis-* und *cis-trans-*Verbindungen zu betrachten, wie es Besthorn bei den Hexahydrochinolinsäuren gethan. Da mir aber die Schmelzpunkte allein für die Beurtheilung der Configuration nicht ausreichend zu sein scheinen, so unterscheide ich sie vorläufig als α- und β-Verbindung.

Vor sechs Jahren hat Willstätter[4]) schon die Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf die Dibrompimelinsäure untersucht, dabei aber nur Cyclopentendicarbonsäure gewonnen, während er später in Gemeinschaft mit W. v. Sicherer[5]) aus Dibrommethyladipinsäureester mit methylalkoholischem Ammoniak Methylpyrrolidindicarbonsäure erhielt.

Die vorliegenden Resultate zeigen, dass die gleiche Neigung zur Bildung von Piperidinderivaten aus der Pimelinsäure besteht.

Einwirkung von flüssigem, trocknem Ammoniak auf Dibrompimelinsäureester.

Der Ester war nach der Vorschrift von Willstätter[6]) dargestellt und seine Reinheit durch eine Brombestimmung geprüft.

Die Vermischung des Dibrompimelinsäureesters mit dem flüssigen Ammoniak lässt sich in Einschmelzröhren sehr leicht vornehmen, wenn man mit flüssiger Luft kühlt und im Uebrigen so verfährt, wie

---

[1]) Diese Berichte 28, 657 [1895].
[2]) Diese Berichte 28, 3151 [1895]; 29, 2662 [1896].
[3]) Diese Berichte 28, 3148 [1895]. [4]) Diese Berichte 28, 657 [1895].
[5]) Diese Berichte 32, 1290 [1899]. [6]) Diese Berichte 28, 660 [1895].

es früher für die gleiche Operation mit flüssiger Salzsäure[1]) beschrieben wurde. Das Ammoniak war durch Calciumoxyd sorgfältig getrocknet und seine Menge wurde so gewählt, dass sein Volumen ungefähr das Dreifache des Esters betrug. In einem gewöhnlichen Rohre aus Jenenser Glas liessen sich so 14 g Ester auf einmal verarbeiten. Das verschlossene Rohr blieb bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage stehen, wobei die gleich anfangs entstehende klare Mischung sich nur schwach gelb färbte. Vor dem Oeffnen muss das Rohr selbstverständlich wieder stark gekühlt werden. Lässt man dann das Ammoniak verdunsten und verjagt zum Schluss den durch die Reaction gebildeten Alkohol auf dem Wasserbade, so bleibt eine feste, schwach gelbliche, krystallinische Masse zurück, welche, neben reichlichen Mengen von Bromammonium, die beiden zuvor erwähnten Diamide, und zwar das eine in freiem Zustande, das andere als bromwasserstoffsaures Salz enthält. Getrennt werden die Producte durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser.

α-1.5-Piperidindicarbonsäurediamid.

Der feste Rückstand, welcher beim Verdunsten der Ammoniaklösung bleibt und dessen Menge fast dieselbe wie diejenige des angewandten Dibrompimelinsäureesters ist, wird mit der gleichen Quantität kaltem Wasser (etwa 10°) sorgfältig ausgelaugt, dann scharf abgesaugt und mit sehr wenig Eiswasser gewaschen. Dabei bleibt das Amid der α-Piperidindicarbonsäure zum Theil zurück. Das Product enthält aber auch manchmal noch kleine Mengen vom bromwasserstoffsauren Salz des zweiten Amids.

Es wird deshalb nochmals aus der gleichen Gewichtsmenge heissem Wasser umkrystallisirt und ist dann in der Regel bromfrei.

Die beste Ausbeute an diesem Product betrug 17 pCt. des angewandten Brompimelinsäureesters. Zweifellos entstehen erhebliche Verluste bei der Isolirung der doch ziemlich leicht löslichen Substanz.

Für die Analyse wurde das Präparat nochmals aus Wasser umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Es enthält dann 1 Mol. Wasser.

0.1828 g Sbst.: 0.2967 g CO_2, 0.1317 g H_2O. — 0.2196 g Sbst.: 43 ccm N (22°, 760 mm).

$C_7H_{13}O_2N_3 + H_2O$. Ber. C 44.44, H 7.94, N 22.22.
Gef. » 44.27, » 8.01, » 22.19.

Das Wasser entweicht völlig beim zweistündigen Erhitzen auf 109°.

0.4174 g Sbst.: 0.0402 g H_2O. — 0.2112 g Sbst.: 0.0202 g H_2O.

$C_7H_{13}O_2N_3 + H_2O$. Ber. H_2O 9.52. Gef. H_2O 9.63, 9.56.

[1]) Sitzungsberichte der Berl. Academie **1901**, 318.

Die wasserfreie Substanz gab folgende Zahlen:

0.1796 g Sbst.: 0.3236 g CO_2, 0.1273 g H_2O. — 0.1249 g Sbst.: 27 ccm N (22°, 759 mm).

$C_7H_{13}O_2N_3$. Ber. C 49.12, H 7.60, N 24.56.
Gef. » 49.14, » 7.87, » 24.46.

Das Amid krystallisirt aus Wasser in farblosen, kleinen Platten, welche unter dem Mikroskop meist sechsseitig erscheinen. Es schmilzt beim schnellen Erhitzen im Capillarrohr, einerlei ob es vorher getrocknet oder wasserhaltig ist, nach vorherigem Sintern bei 228—229° (corr.) und zersetzt sich sehr bald nachher unter Gasentwickelung und Braunfärbung. Es löst sich in Wasser, zumal in der Wärme, sehr leicht und dann successive schwerer in Alkohol, Aceton, Aether, Benzol; in Ligroïn ist es ganz unlöslich. Seine wässrige Lösung färbt rothes Lakmuspapier blau, ist aber fast ohne Wirkung auf Curcumapapier. In der verdünnten schwefelsauren Lösung erzeugt Phosphorwolframsäure zuerst einen krystallinischen Niederschlag, löst denselben aber, im Ueberschuss angewandt, wieder auf.

Die Verbindung bildet mit Mineralsäuren beständige Salze. Zur Darstellung des Bromhydrats wurde das Amid mit starker Bromwasserstoffsäure (¾ der berechneten Menge) und Alkohol verrieben, dann filtrirt, mit Alkohol gewaschen und schliesslich aus wenig warmem Wasser umkrystallisirt. Die so gewonnenen, manchmal als unregelmässige sechsseitige Platten, häufig aber auch sehr flächenreich ausgebildeten Krystalle, welche beim raschen Erhitzen unter Aufschäumen gegen 290° schmelzen, waren für die Analyse nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Die Bestimmung des Bromgehaltes (gef. 27.61) ist nicht ausreichend für die sichere Aufstellung einer Formel, spricht aber dafür, dass das Salz nur 1 Mol. Bromwasserstoff enthält.

α-1.5-Piperidindicarbonsäure.

Die Darstellung aus dem reinen Diamid ist sehr einfach. Man kocht dasselbe mit überschüssigem, starkem Barytwasser, bis die Ammoniakentwickelung aufhört, fällt dann den Baryt quantitativ mit Schwefelsäure und verdampft das Filtrat. Die Säure wird entweder aus sehr wenig Wasser oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet kleine Tafeln, welche häufig sechseckig, manchmal aber auch vierseitig und wie Briefcouverts ausgebildet sind.

Nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure enthält sie 1 Mol. Krystallwasser, welches beim Erhitzen auf 109° noch nicht entweicht.

0.1306 g Sbst.: 0.2112 g CO_2, 0.0823 g H_2O. — 0.1563 g Sbst.: 0.2518 g CO_2, 0.0986 g H_2O. — 0.1275 g Sbst.: 7.7 ccm N (13°, 759 mm).

$C_7H_{11}O_4N + H_2O$. Ber. C 43.98, H 6.80, N 7.32.
Gef. » 44.10, 43.94, » 7.00, 7.01, » 7.13.

Das Krystallwasser entweicht beim dreistündigen Erhitzen auf 134°.

0.0941 g Sbst.: 0.0089 g H_2O. — 0.4599 g Sbst.: 0.0430 g H_2O.

$C_7H_{11}O_4N + H_2O$. Ber. H_2O 9.42. Gef. H_2O 9.46, 9.35.

Die wasserfreie Säure, welche sehr hygroskopisch ist, gab folgende Zahlen:

0.1752 g Sbst.: 0.3105 g CO_2, 0.1038 g H_2O.

$C_7H_{11}O_4N$. Ber. C 48.55, H 6.36.
Gef. » 48.33, » 6.58.

Die Säure schmilzt im Capillarrohr gegen 258° (corr.) unter starkem Aufschäumen, bei höherer Temperatur tritt theilweise Verkohlung ein, und gleichzeitig entwickelt sich ein piperidinähnlicher Geruch. In Alkohol ist die Substanz ziemlich schwer, in Aether fast unlöslich. Sie reagirt stark sauer und wird durch Phosphorwolframsäure aus verdünnter Lösung nicht gefällt.

Das Kupfersalz, welches durch halbstündiges Kochen der 1-procentigen wässrigen Lösung mit überschüssigem, gefälltem Kupferoxyd leicht zu bereiten ist, bildet eine stark blaue Lösung, aus der beim Abkühlen schon ein Theil auskrystallisirt. Den Rest gewinnt man durch Concentriren. Die Krystalle sind hellblau mit einem Stich in's Grünliche. Zur Analyse wurden sie bei 140° getrocknet.

0.1612 g Sbst.: 0.0544 g CuO. — 0.1583 g Sbst.: 0.0534 g CuO. — 0.3005 g Sbst.: 0.1018 g CuO.

$C_7H_9O_4NCu$. Ber. Cu 27.12. Gef. Cu 27.06, 26.96, 27.07.

Wegen der geringen Löslichkeit ist das Kupfersalz auch für die Isolirung der Säure brauchbar. So leistet es ganz gute Dienste bei der Verarbeitung der Mutterlauge, welche nach dem Auskrystallisiren der beiden Diamide bleibt. Man verfährt dabei folgendermaassen.

Das Gemisch von Bromammonium und Amiden wird in der 20-fachen Menge Wasser gelöst und mit überschüssigem gelbem Bleioxyd 5—6 Stunden gekocht, bis die Ammoniakentwickelung beendet ist. Das Filtrat, welches frei von Halogen sein muss, wird durch Schwefelwasserstoff entbleit, nach Verjagen des Schwefelwasserstoffs mit Wasser genügend verdünnt und schliesslich eine halbe Stunde mit gefälltem Kupferoxyd gekocht. Bei genügender Concentration scheidet dann die blaue Lösung beim Abkühlen das α-1.5-piperidindicarbonsaure Kupfer ab. Bei Anwendung von 20 g Dibrompimelinsäureester betrug die Menge des hier gewonnenen Kupfersalzes 1.4 g und die daraus in Freiheit gesetzte Säure gab folgende Zahlen:

0.1407 g Sbst.: 0.2281 g CO_2, 0.0837 g H_2O. — 0.1431 g Sbst.: 8.8 ccm N (19°, 768 mm).

$C_7H_{11}O_4N + H_2O$. Ber. C 43.98, H 6.80, N 7.32.
Gef. » 44.21, » 6.89, » 7.15.

β-1.5-Piperidindicarbonsäurediamid.

Wie erwähnt, befindet sich dasselbe als Bromhydrat in der wässrigen Mutterlauge, welche bei der Gewinnung des isomeren Amids resultirt. Die Lösung wird concentrirt und dann in der Kälte der Krystallisation überlassen, wobei das Bromhydrat ausfällt, während Bromammonium und andere Producte in Lösung bleiben. Das Salz, dessen Menge etwa 15 pCt. des angewandten Dibrompimelinsäureesters beträgt, muss durch wiederholtes Krystallisiren aus sehr wenig Wasser gereinigt werden. Es bildet dann hübsche, zuweilen centimeterlange, farblose Prismen, welche an den Enden zugespitzt und häufig zu Büscheln verwachsen sind. Beim raschen Erhitzen im Capillarrohr bräunen sie sich gegen 270° und schmelzen unter lebhaftem Aufschäumen gegen 280°. Für die Analyse war das Salz bei 109° getrocknet. Der Bromgehalt passt am besten zu der Annahme, dass das Salz 1 Mol. Krystallwasser enthält.

0.1601 g Sbst.. 0.1120 g AgBr. — 0.1547 g Sbst.: 0.1079 g AgBr.

$C_7H_{13}O_2N_3.HBr + H_2O$. Ber. Br 29.63. Gef. Br 29.77, 29.68.

Leider war aber die directe Bestimmung des Wassers nicht möglich, da es bei 135° noch festgehalten wird und bei 150° schon tiefer gehende Zersetzung eintritt.

Zur Verwandlung in das freie Diamid wurde das Bromhydrat in der 20-fachen Menge kaltem Wasser gelöst und unter Schütteln so lange aufgeschlämmtes Silberoxyd zugefügt, bis alles Halogen gefällt war. Das Filtrat wurde durch tropfenweisen Zusatz von sehr verdünnter Salzsäure von den kleinen Mengen gelösten Silbers befreit und nach dem Klären mit Thierkohle zur Krystallisation verdampft. Das Diamid schied sich dabei in kleinen, farblosen Prismen ab, deren Menge 73 pCt. der Theorie betrug. Es wurde für die Analyse nochmals aus sehr wenig Wasser umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Zum Unterschied von der isomeren Verbindung enthält es kein Krystallwasser.

0.1523 g Sbst.: 0.2742 g CO_2, 0.1060 g H_2O. — 0.2205 g Sbst.: 47.6 ccm N (21°, 759 mm).

$C_7H_{13}O_2N_3$. Ber. C 49.12, H 7.60, N 24.56.
Gef. » 49.10, » 7.73, » 24.54.

Das Diamid schmilzt beim Erhitzen im Capillarrohr bei 225—226° (corr.) zwar ohne Gasentwickelung, aber unter Bräunung. Es ist in Wasser so leicht löslich, dass in der Hitze etwa die dreifache Menge genügt, und da auch die Löslichkeit in kaltem Wasser noch erheblich ist, so bringt jede Krystallisation starke Verluste. In Alkohol ist die Verbindung viel schwerer löslich und in Aether oder Benzol fast unlöslich. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch, und die schwefelsaure Lösung giebt mit Phosphorwolframsäure einen starken, aus Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher zum Unterschied von dem isomeren

Amid durch den Ueberschuss des Fällungsmittels nicht gelöst wird. Leider erfolgt aber diese Lösung, wenn die beiden Amide mit einander gemischt sind, sodass der Versuch, sie durch Phosphorwolframsäure zu trennen, erfolglos blieb.

β-1.5-Piperidindicarbonsäure.

An Stelle des freien Diamids lässt sich für die Bereitung der Säure auch das Bromhydrat direct verwenden. Man kocht dasselbe mit überschüssigem 10-procentigem Barytwasser etwa ½ Stunde, bis die Ammoniakentwickelung beendet ist, fällt den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure und schüttelt das Filtrat, nachdem ihm einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugefügt sind, bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem, gepulvertem Silbersulfat, bis alles Halogen gefällt ist. Schliesslich wird mit Thierkohle geklärt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entsilbert, die Mutterlauge zunächst durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit, dann die Schwefelsäure genau mit Barythydrat ausgefällt und nach abermaliger Filtration bis zur Krystallisation eingedampft. In der Kälte fällt dann die β-Piperidindicarbonsäure in farblosen Krystallen so vollständig aus, dass die Ausbeute 90—95 pCt. der Theorie beträgt. Zur Analyse wurde die Substanz nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt und im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Abweichend von der α-Säure enthält das Präparat kein Krystallwasser.

0.1524 g Sbst.: 0.2704 g CO_2, 0.0900 g H_2O. — 0.1466 g Sbst.: 10.6 ccm N (24°, 763 mm).

$C_7H_{11}O_4N$. Ber. C 48.55, H 6.36, N 8.09.
Gef. » 48.39, » 6.56, » 8.14.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt sie unter starkem Aufschäumen gegen 281° (corr.), mithin ungefähr 23° höher als die α-Verbindung. Bei höherer Temperatur treten die gleichen Erscheinungen wie bei der Letzteren ein. Sie löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser und scheidet sich aus der gesättigten Lösung beim Erkalten sehr rasch wieder ab. Sie bildet dabei farblose, glänzende, häufig flächenreiche Krystalle, welche denen der α-Säure ziemlich ähnlich sind. In Alkohol ist sie sehr schwer und in Aether, Benzol, Ligroïn fast unlöslich. Das Kupfersalz, welches durch Kochen der wässrigen Lösung mit gefälltem Kupferoxyd leicht zu gewinnen ist, bildet eine blaue Lösung und ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. In verdünnter schwefelsaurer Lösung wird sie von Phosphorwolframsäure nicht gefällt.

Schliesslich sage ich Hrn. Dr. F. Bethmann für die gute Hülfe, welche er bei obigen Versuchen leistete, besten Dank.

395. O. Schmiedeberg: Vergleichende Untersuchungen über die pharmakologischen Wirkungen einiger Purinderivate.

(Eingegangen am 20. Juli 1901.)

Die für die vorliegenden Untersuchungen verwendeten Purinderivate waren in der Fabrik der Firma C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim von Hrn. Dr. Fritz Ach dargestellt. Hrn. Collegen Prof. Emil Fischer verdanke ich eine kleine Quantität reinen Purins, mit welchem zwar nur wenige orientirende, aber für die Beurtheilung der Wirkungen der ganzen Gruppe dennoch sehr werthvolle Versuche ausgeführt werden konnten.

Pharmakologisch eingehend untersucht sind bisher das Coffeïn und Theobromin. Man gelangt daher am leichtesten zu einer Uebersicht der Wirkungen aller übrigen Purinderivate, wenn man sie mit denen des Coffeïns und, soweit nöthig, auch mit denen des Theobromins vergleicht. Die Wirkungen dieser Stoffe betreffen das centrale Nervensystem und die Muskeln. Das erstere erfährt eine Steigerung seiner Erregbarkeit, die sich an Menschen, höheren Thieren und auch an Fröschen dadurch kund giebt, dass die Functionen insbesondere der motorischen Gebiete des Gehirns, mit Einschluss des verlängerten Markes, sowie auch des Rückenmarkes bei gleichbleibenden Impulsen leichter und in verstärktem Maasse eintreten als im normalen Zustande. Die Erregbarkeitssteigerung in dem von den peripheren Sinnesnerven, insbesondere der Haut, abhängigen Reflexgebiete kann so hochgradig werden, dass es, wie nach Strychnin, zum voll ausgebildeten Tetanus kommt. Diesen Wirkungen schliessen sich nach grösseren Gaben Lähmungserscheinungen an.

Die Wirkung des Coffeïns und Theobromins auf die quergestreiften Muskeln sowohl des Skeletts als des Herzens besteht darin, dass die Muskeln nach kleinen Gaben, wie sie z. B. von Menschen mit Caffee und Thee aufgenommen werden, sich leichter und ergiebiger contrahiren als vorher, und durch grössere Gaben in einen Zustand dauernder Contraction oder Starre versetzt werden, ein Zustand, der mit der Wärme- oder Todten-Starre identisch zu sein scheint. Ganz besonders stark ausgeprägt ist die Starre bei dem braunen Feldfrosch (Rana temporaria), während der Wasserfrosch (Rana esculenta) weit leichter von den Nervenwirkungen, namentlich von dem Tetanus, betroffen wird. Die Wirkung dieser Stoffe auf die Muskelsubstanz ist eine so heftige, dass z. B. eine Lösung von 1 Theil Coffeïn auf 4000 Theile Blutserum oder physiologischer Kochsalzlösung das Plasma lebender, isolirter Bündel des Froschmuskels so plötzlich zum Gerinnen bringt wie siedendes Wasser, was man gut unter dem Mikroskop beobachten kann. Das Theobromin wirkt, im Vergleich

zu der Steigerung der Erregbarkeit des Nervensystems, stärker auf die Muskeln als das Coffeïn.

Die Vergleichung der Wirkungen einer grösseren Reihe von Purinderivaten mit denen des Coffeïns hat seine besonderen Schwierigkeiten. Die Wirksamkeit ist bei allen keine grosse und grenzt bei manchen an Unwirksamkeit. Wenn ein solches schwach wirkendes Purinderivat noch dazu in Wasser oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel fast unlöslich ist, wie z. B. das Xanthin, so lässt es sich nicht immer mit Sicherheit entscheiden, ob das Ausbleiben der Wirkungen von der Unwirksamkeit der Substanz oder von ihren Resorptionsverhältnissen abhängig ist.

Für eine derartige vergleichende Untersuchung war es von hervorragendem Interesse, vor allen das Purin selbst auf seine Wirkungen zu prüfen, und zwar in Bezug auf die Frage, ob die oben geschilderten Grundwirkungen des Coffeïns und Theobromins schon dieser, ihrer Kernsubstanz, eigenthümlich sind oder ob dafür der Eintritt von Sauerstoff oder von Alkylgruppen maassgebend ist. Wegen der geringen Menge der Substanz konnten die Versuche nur an Fröschen ausgeführt und lediglich die schwächeren Grade der Wirkung erzielt werden. Für das Gelingen dieser Versuche war der Umstand günstig, dass das Purin in Wasser ungemein leicht löslich ist und rasch absorbirt wird, und dass in Folge dessen die ganze Menge der applicirten Substanz zur Wirkung kommt.

Die neutrale Reaction der Purinlösungen schliesst Säure- oder Alkali-Wirkungen aus. Bei einer Gabe von 5 mg macht sich nur eine stärkere Empfindlichkeit des Thieres bei Berührung bemerkbar. Gaben von 10—20 mg verursachen ähnlich wie die Ammoniumsalze eine starke Steigerung der Gehirnerregbarkeit mit Neigung zu convulsivischen Krämpfen, ohne dass diese indess zum Ausbruch kommen. Auch der charakteristische Schreireflex bei stärkerer Berührung ist vorhanden. Zu diesen Erscheinungen gesellen sich erhöhte tetanische Reflexerregbarkeit und anfangs Zeichen einer narcotischen oder hypnotischen Wirkung, dann ausgesprochene allgemeine Lähmung. Wenn man die Beine des gelähmten Thieres in die gestreckte Lage bringt, so werden sie nach einigen Minuten wieder an den Leib heranzogen. Dieses Spiel kann beliebig oft wiederholt werden, bis nach einigen Stunden bei fast völliger Lähmung des Thieres ein zwar leichter, aber völlig ausgebildeter Tetanus sich einstellt. Auch wurden in einem Versuche nach 25 mg in den Pausen zwischen den tetanischen Contractionen sämmtlicher Muskeln Zuckungen in einzelnen Muskelgruppen beobachtet, die vielleicht als convulsivische Erscheinungen zu deuten sind.

Eine Muskelwirkung konnte selbst bei einer an Rana temporaria am Unterschenkel localisirten Application des Purins nicht be-

obachtet werden. Dagegen gelang es leicht, an isolirten, lebenden Muskelfasern unter dem Mikroskop die gleiche Wirkung festzustellen, wie sie oben vom Coffeïn beschrieben ist. Doch tritt sie erst bei Anwendung concentrirter Purinlösungen und viel langsamer als nach Coffeïn ein. Diese Versuche ergaben demnach, dass die für das Coffeïn und Theobromin charakteristische Combination der Muskelwirkung mit dem Tetanus von dem Purinkern selbst abhängt.

Von den alkylirten Purinen stand mir das 7-Methylpurin zur Verfügung, dessen Leichtlöslichkeit in Wasser die Untersuchung sehr begünstigt. Es steht in seinen Wirkungen dem Coffeïn viel näher als das Purin. Die Steigerung der Gehirnerregbarkeit ist geringer als nach Anwendung des Letzteren, der hypnotische Zustand und die Lähmungserscheinungen aber sind ebenso ausgesprochen und gehen dem Tetanus voraus. Auf die Muskeln wirkt es viel stärker als das Purin. Die Starre am Schenkel von R. temporaria tritt sehr rasch ein und bleibt wie nach Coffeïn lange localisirt. Die Wirksamkeit dagegen ist eine verhältnissmässig geringe. Erst Gaben von 25—35 mg bringen an Fröschen die volle Wirkung hervor. Gaben von 1 g bleiben an Kaninchen bei subcutaner Injection ohne merkliche Wirkung.

Sehr auffällig sind die Resultate, welche bei der Untersuchung der beiden bisher bekannten Monoxypurine und einzelner ihrer Methylderivate erhalten wurden.

Das Hypoxanthin oder 6-Oxypurin ist in Wasser ganz unlöslich und geht auch mit Hülfe von Natriumcarbonat nur wenig in Lösung, sodass es schwierig ist, mit demselben überhaupt Wirkungen zu erzielen. Bei der wiederholten Injection der fein vertheilten Substanz unter die Haut oder in den Magen von Fröschen traten selbst nach mehreren Tagen keine Wirkungen ein. Doch gelang es bei Anwendung einer Lösung in Natriumcarbonat, die durch Erwärmen hergestellt und unmittelbar nach dem Abkühlen injicirt wurde, an R. esculenta eine Steigerung der Gehirnerregbarkeit und an beiden Froscharten einen regelrechten Tetanus zu erzielen. Dagegen konnten in keinem Falle auch nur Andeutungen der Muskelwirkung nachgewiesen werden, selbst an lebenden, isolirten Muskelfasern unter dem Mikroskop nicht, wenn man sie mit einer Lösung von Hypoxanthin in Natriumcarbonat in Berührung bringt. Auch an R. temporaria tritt nur der Tetanus, aber keine Muskelstarre ein. Dabei darf aber die tetanische Steifigkeit der Letzteren nicht mit der Muskelstarre verwechselt werden. Diesem negativen Resultat entsprechend wird auch die Arbeitsleistung der Muskeln durch das Hypoxanthin nicht beeinflusst [1]). Im Organismus des Hundes wird es fast vollständig in

[1]) Vergl. Kobert, Arbeiten aus dem Laboratorium für exp. Pharmakol. zu Strassburg; Arch. f. exp. Path. u. Pharmak., 15. Bd., S. 62 [1881].

Allantoïn umgewandelt, beim Menschen grösstentheils zu Harnsäure oxydirt [1]).

Das in Wasser sehr leicht lösliche 1.7-Dimethylhypoxanthin wirkt schwach ammoniakartig an Fröschen und vorwiegend tetanisirend an diesen und an Säugethieren. Nach der subcutanen Einspritzung von 3 g trat am Kaninchen nach einer Stunde heftiger Tetanus und Tod während eines Anfalls ein. An R. temp. fehlt auch die Muskelwirkung nicht, sie tritt aber erst nach grösseren Gaben ein, und die Starre ist nicht so hochgradig wie nach Coffeïn. Eine Gabe von 20 mg z. B. verursachte an der genannten Froschart keine nachweisbare Muskelveränderung, sondern nur Tetanus, während 50 mg umgekehrt am Schenkel ausgesprochene Starre und später den Tod ohne tetanische Erscheinungen herbeiführten.

Im Gegensatz zum Hypoxanthin bewirkte das 8-Oxypurin keinen Tetanus, sondern nur Muskelstarre. Die Substanz ist mit Hülfe von Natriumcarbonat ziemlich löslich, wirkt aber schwach. Nach 30 mg trat an R. esculenta nur eine geringe Steigerung der Gehirnerregbarkeit und dann völlige Erholung ein. Erst 50 mg bewirkten verbreitete Muskelsteifigkeit und Tod ohne Krampferscheinungen. An R. temporaria führten schon 15 mg Starre in allen Muskeln und Tod nach 2—3 Stunden herbei. An einem kleinen Kaninchen brachten 0.48 g, welche in Form einer Lösung von 3 pCt. in Natriumcarbonat in das Blut eingespritzt wurden, keinerlei Wirkungen, nicht einmal eine Andeutung einer Steigerung der Reflexthätigkeit hervor. Grössere Gaben lassen sich wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz nicht in das Blut einspritzen.

Sehr leicht löslich in Wasser ist das 7.9-Dimethyl-8-oxypurin, das im Gegensatz zu seiner nicht alkylirten Muttersubstanz sowohl Muskelstarre als auch Tetanus hervorbringt. Die Wirkungen traten rasch ein, wobei auch an R. esculenta das Starrwerden der Muskeln gleichzeitig mit den tetanischen Erscheinungen sich einstellt. Die Substanz reiht sich in Bezug auf das Stärkeverhältniss der beiden Gruppen von Wirkungen etwa dem Theobromin an.

Es ist sehr merkwürdig, dass das 6-Oxypurin oder Hypoxanthin keine Muskelwirkung, sondern nur Tetanus, das 8-Oxypurin umgekehrt den Letzteren nicht, wohl aber Muskelstarre hervorbringt, während die Alkylderivate beider, das 1.7-Dimethyl-8-oxypurin und das 7.9-Dimethyl-8-oxypurin, sowohl auf das Nervensystem wie auf die Muskeln in der charakteristischen Weise wirken. Es ist nicht ausgeschlossen, dass für dieses Verhalten nicht die Constitution der Verbindungen, sondern die Verschiedenheit ihrer Resorbirbarkeit maassgebend ist. Wenn eine giftige Substanz im thierischen Organismus

[1]) Minkowski, ibid., 41. Bd., S. 403 [1898].

zur Wirkung gelangen soll, so muss sie nicht nur in das Blut und die Lymphe gelangen, sondern aus diesen auch in die Elementarorgane der Gewebe, z. B. die Nervenzellen und Muskelfasern, aufgenommen werden. Dieser Vorgang vollzieht sich bei verschiedenen Stoffen mit sehr ungleicher Geschwindigkeit. Nach der Einspritzung der meisten Alkaloïde, z. B. Morphin, Strychnin, Nicotin, in das Blut, tritt die Wirkung fast momentan ein, während die Folgen einer Einspritzung von 20—25 mg Zinn in Form einer neutralen oder schwach alkalischen Lösung von weinsaurem Zinnoxyd-Natrium in das Blut von Kaninchen sich erst nach 1—2 Tagen bemerkbar machen und erst in 4—5 Tagen zum Tode führen. Soviel Zeit braucht das Zinn, um aus dem Blute in die Gewebe, auf die es wirkt, überzugehen. Das gleiche Verhalten beobachtet man bei verschiedenen, chemisch noch nicht dargestellten Giften, welche in einzelnen Pflanzentheilen, z. B. den Ricinussamen, und in einer Anzahl von Bacterien vorkommen und welche in so kleinen Mengen wirksam sind, dass man an eine fermentartige Wirkung denken muss. Man könnte diese Gifte daher am passendsten »Toxenzyme« nennen.

Auf Grund dieser Thatsachen lässt sich die Möglichkeit nicht von der Hand weisen, dass das Hypoxanthin nur deshalb nicht auf die Muskeln wirkt, weil es in die lebenden Fasern der Letzteren nicht oder wenigstens nicht in wirksamer Menge einzudringen vermag. Das Gleiche wäre von dem 8-Oxypurin in Bezug auf die Nervenfasern anzunehmen. Um diese Verhältnisse wahrscheinlich zu machen, braucht ja nur an die Thatsache erinnert zu werden, dass das Natriumcarbonat aus dem Blutplasma nicht in die Blutkörperchen einzudringen vermag. Durch die Einführung von Alkylgruppen in die beiden Monoxypurine wird ihre Löslichkeit in Wasser und ihre Aufnahmefähigkeit in alle Organelemente der Gewebe hergestellt. Doch können nur eingehende Specialuntersuchungen über diese Fragen die definitive Entscheidung bringen.

Nach diesen Resultaten war es von besonderem Interesse, das Verhalten der Dioxypurine mit dem der Monoxypurine zu vergleichen. Ausser dem Xanthin konnte noch das 6.8-Dioxypurin untersucht werden. Letzteres ist aber in allen brauchbaren Lösungsmitteln so wenig löslich und deshalb so wenig resorbirbar, dass es nicht gelang, über seine Wirkungen in's Klare zu kommen.

Das 2.6-Oxypurin oder Xanthin ist schon wiederholt untersucht worden. Filehne[1]) fand, dass es im hohen Grade Muskelstarre verursacht, ohne selbst an R. esculenta eine erhöhte Reflexerregbarkeit hervorzubringen. Baldi[2]) beobachtete an derselben

[1]) Arch. für Anat. u. Physiol., Physiol. Abth. 1886, 72.
[2]) La Terapia Moderna, No. 12, 1891.

Froschart nach 20 mg Xanthin, welches mit Hülfe von Natriumcarbonat gelöst war, ebenfalls nur Muskelstarre und nach keiner Gabe eine Steigerung der Reflexerregbarkeit. Damit stimmen auch die Resultate meiner Versuche überein. Die erhöhte Empfindlichkeit bei Berührung, mit Schreireflex und Rückenkrümmung, sind ganz ausgesprochen, dagegen kommt es nicht zu einer tetanischen Erhöhung der Reflexerregbarkeit und namentlich nicht zum Tetanus. Die Muskelwirkung ist an R. temporaria stark ausgeprägt, doch erfolgt der Tod nicht durch diese, sondern erst nach mehreren Stunden in Folge einer allgemeinen Lähmung des Centralnervensystems. Paschkis[1]) constatirte an R. temporaria nach 7—10 mg Xanthin nur eine gesteigerte Erregbarkeit der Muskeln, aber kein »Absterben« derselben. Es ergiebt sich also aus all' diesen Versuchen, dass das Xanthin in seinen Wirkungen vollkommen mit dem 8-Oxypurin übereinstimmt und dass dabei die Stellung des Sauerstoffs keine Rolle spielen kann, weil dieser in beiden Verbindungen an ganz verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist.

Die Versuche mit 6.8-Dioxypurin fielen aus dem oben angegebenen Grunde fast negativ aus. An den beiden Froscharten traten selbst nach grossen Gaben, die in Form einer Emulsion injicirt wurden, nur Andeutungen erhöhter Empfindlichkeit mit mässigem Schreireflex, aber weder tetanische Erscheinungen noch Muskelwirkung ein. Vielleicht deuten diese schwachen Wirkungen dennoch darauf hin, dass dieses Dioxypurin auf das Nervensystem wirkt.

Wenden wir uns jetzt der Betrachtung der alkylirten Xanthine zu. Die Versuche mit denselben haben das allgemeine Resultat ergeben, dass alle bisher untersuchten Verbindungen dieser Art ohne Ausnahme ähnlich wie das Coffeïn und Theobromin sowohl auf die Muskeln als auch auf das Nervensystem wirken, jedoch mit dem Unterschiede, dass sie im Verhältniss zu der erregbarkeitssteigernden, insbesondere der tetanisirenden Wirkung die Muskeln stärker starr machen als das Coffeïn und selbst als das Theobromin.

Bekannt sind drei Monomethylxanthine; davon wurden zwei untersucht, das 3-Methylxanthin und das 7-Methylxanthin[2]).

Das 3-Methylxanthin bewirkt an R. esculenta gesteigerte Empfindlichkeit, Schreireflex, ziemlich starke Rückenkrümmung und, zugleich mit allgemeiner Lähmung, schwachen Tetanus, der aber auch ausbleiben kann. Auf die Muskeln wirkt es sehr stark. Diese sind an R. esculenta nicht besonders starr, verlieren aber dabei ihre

[1]) Medic. Jahrbücher der Ges. der Wien. Aerzte 1886, 611.

[2]) Vergl. Albanese, Ueber die Wirkung des 7- und 3-Methylxanthins. Arbeiten aus dem Laboratorium für experimentelle Pharmakologie zu Strassburg. Arch. für exp. Path. u. Pharmak. 43, 305 [1900].

volle Erregbarkeit. An Kaninchen und Hunden traten bei der Einspritzung in das Blut Krämpfe auf.

Das 7-Methylxanthin oder Heteroxanthin wirkt weniger erregbarkeitssteigernd und mehr lähmend auf das Centralnervensystem als das 3-Methylxanthin. Der Tetanus ist immer sehr schwach und bleibt noch häufiger aus als nach der letztgenannten Verbindung, die Muskelstarre dagegen ist noch ausgeprägter. Auch ist es wirksamer als jenes. An Kaninchen verursacht es von vorne herein Lähmungserscheinungen und Tod unter asphyktischen Krämpfen.

Das Desoxycoffeïn oder 1.3.7-Trimethyl-6-dihydro-2-oxypurin ist reducirtes Coffeïn und bewirkt Tetanus und Muskelstarre annähernd in der gleichen Stärke wie dieses, nur treten die Wirkungen wegen der leichten Löslichkeit der Substanz sehr rasch ein.

Von den drei bekannten Dimethylxanthinen ist das 1.7-Dimethylxanthin oder Theobromin bereits oben erwähnt. Es wird in Bezug auf die Muskelwirkung ein wenig von dem Theophyllin oder 1.3-Dimethylxanthin übertroffen, und dieses wiederum von dem Paraxanthin oder 1.7-Dimethylxanthin, welches im Wesentlichen nur Muskelstarre hervorruft, sodass im Vergleich mit dieser die tetanischen Erscheinungen kaum angedeutet sind.

Das von dem Coffeïn nur durch die Stellung der einen Methylgruppe verschiedene 1.3.9-Trimethylxanthin weicht in seinen Wirkungen ganz erheblich von dem Coffeïn ab. Die Wirksamkeit ist im Verhältniss zu diesem eine geringere. Die Muskelwirkung tritt stark zurück. Auch an R. temporaria erfolgt keine locale Muskelstarre, das Thier wird allmählich gelähmt und die Muskeln zeigen nur einen mässigen Grad von Steifigkeit, zuweilen mit schwachen tetanischen Zuckungen. An R. esculenta ist die Gehirnerregbarkeit stark gesteigert und zugleich die Reflexerregbarkeit erhöht, wobei gleichzeitig Lähmung sich einstellt.

Am Kaninchen konnte nach der Injection von 1 g in den Magen keinerlei Wirkung beobachtet werden. Ebenso erfolglos blieb die Injection von 0.5 g in Form einer blutwarmen Lösung von 2 pCt. in die Vene eines Kaninchens. Dieses Trimethylxanthin unterscheidet sich demnach von dem Coffeïn dadurch, dass es viel schwächer wirkt, dass die Muskelstarre ausbleibt und die tetanischen Erscheinungen gegenüber der Lähmung in den Hintergrund treten.

Die Wirkungen des 8-Methylcoffeïns oder 1.3.7.8-Tetramethylxanthins weichen nur wenig von denen des Coffeïns ab. Die Abweichung besteht hauptsächlich darin, dass an R. esculenta die gesteigerte Gehirnerregbarkeit, die sich bei stärkerer Berührung der Haut durch Schreireflex und Rückenkrümmung kund giebt, sehr ausgesprochen ist. Das Thier steht dabei auf allen vier gespreizten Beinen, den Leib über dem Boden wie in einem kataleptischen Zu-

stand, der minutenlang anhalten kann. Dann treten Lähmungserscheinungen, tetanische Zuckungen und Muskelstarre gleichzeitig ein. Die Letztere ist an R. temporaria local vollkommen ausgebildet. Annähernd in der gleichen Weise verhält sich das 3-Methyl-1.7-diäthylxanthin: allgemeine Lähmung, kurz dauernder Tetanus und Muskelsteifigkeit an R. esculenta, rasch eintretende locale Muskelstarre an R. temporaria.

Nichts Eigenartiges bieten zweimethylirte 6.8-Dioxypurine. Von diesen wirkt das Isocoffeïn oder 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxypurin annähernd wie das Coffeïn, nur schwächer, d. h. es sind zur Erzielung des gleichen Grades der Wirkung grössere Gaben erforderlich.

Auch das in Wasser leicht lösliche 7.9-Dimethyl-6.8-dioxypurin zeigt keinen hohen Grad von Wirksamkeit. In Bezug auf den Charakter der Wirkung schliesst es sich den Dimethylxanthinen an. Der Tetanus ist neben deutlicher Muskelstarre auch an Rana esculenta kaum angedeutet. Am nächsten steht es wohl dem Theophyllin.

Die Harnsäure oder das 2.6.8-Trioxypurin kann als unwirksam gelten. Es gelingt auch an Fröschen nicht, mit Lösungen von harnsaurem Kalium oder harnsaurem Piperazin merkliche Wirkungen zu erzielen. Dagegen ist die 1.3.7.9-Tetramethylharnsäure in Form ihrer mit Hülfe von Natriumcarbonat hergestellten Lösungen ganz wirksam. An Rana temporaria erfolgt starke Muskelstarre, die lange localisirt bleibt. An Rana esculenta treten allgemeine Lähmung und Steifigkeit der Glieder gleichzeitig ein. Dann erst erscheint ein tetanischer Zustand, der gewöhnlich mit einem stärkeren tetanischen Anfall endet.

Die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe wirken auch in complexeren Verbindungen narcotisch, d. h. sie bedingen nach Art des Alkohols, Aethers, Chloroforms u. s. w. Hypnose und Narcose, wenn sie in der Verbindung in der Aether- oder Ester-Stellung enthalten sind. Zu diesen Verbindungen gehört z. B. das Sulfonal. Dementsprechend bringen auch die Purinderivate, in welchen die Aethoxygruppe vorkommt, deutliche narcotische Wirkungen hervor. Dies hat zuerst Filehne (a. a. O. S. 84) bei Versuchen mit 8-Aethoxycoffeïn beobachtet. An Rana temporaria und am Kaninchen trat neben tetanischen Krämpfen und nachträglicher Muskelstarre ein bedeutender Grad von Hypnose ein. Noch stärker narcotisch im Vergleich zu den übrigen Wirkungen scheint das von mir untersuchte 7.9-Dimethyl-2.6-diäthoxy-8-oxypurin zu wirken. An beiden Froscharten beherrschen Hypnose und Narcose bei gut erhaltener Respiration derartig das Vergiftungsbild, dass an Rana esculenta statt eines ausgebildeten Tetanus nur vereinzelte, schwache tetanische Zuckungen und an Rana temporaria keine Muskelstarre zu Stande kommen. An höheren Thieren ist diese Verbindung, sei es an sich, sei es wegen

ungünstiger Resorptionsverhältnisse, wenig wirksam. Während Filehne am Kaninchen nach der Injection von 0.5 g Aethoxycoffeïn in den Magen Hypnose und nach 1 g Krämpfe eintreten sah, brachte die von mir untersuchte Verbindung bei der gleichen Anwendungsweise in Gaben von 1.5 g an diesen Thieren nur einen mässigen Grad der hypnotischen Wirkung hervor.

Das der vorigen Verbindung entsprechende 7.9-Dimethyl-2.6-dimethoxy-8-oxypurin führt keinen nachweisbaren hypnotischen Zustand herbei. An Fröschen bewirkt es annähernd in derselben Weise wie das Coffeïn starke Muskelstarre und Tetanus ohne ausgesprochene Steigerung der Gehirnerregbarkeit, während die Lähmungserscheinungen schärfer hervortreten. An Kaninchen verursachen Gaben von 0.1 g bei der Einspritzung in das Blut — in Form frisch bereiteter warmer Lösungen — tetanische Krämpfe und eventuell Tod durch Lähmung. Wenn dieser nicht eintrat, folgte bald Erholung. Bei der Einspritzung in den Magen führte eine Gabe von 1 g unter schwachen, nicht ausgesprochen tetanischen Krampferscheinungen den Tod durch Lähmung herbei.

Ueber die diuretische Wirkung der Purinderivate sei hier nur erwähnt, dass sie Hand in Hand mit der Muskelwirkung geht und im Gegensatz zu der Erregbarkeitssteigerung des Nervensystems steht. Je stärker ein Purinderivat im Verhältniss zu der Letzteren auf die Muskeln wirkt, um so leichter ruft es auch eine verstärkte Harnabsonderung hervor. Daher thun dieses in hervorragendem Maasse das 3- und 7-Methylxanthin und die drei Dimethylxanthine. Von den Letzteren findet das Theobromin als Diureticum praktische Anwendung. Noch stärker als dieses wirkt das Theophyllin diuretisch, und am stärksten das Paraxanthin[1]), das ganz besonders auch für die praktische Anwendung in Betracht kommt.

Was den Zusammenhang zwischen den Wirkungen und der Constitution der Purinderivate betrifft, so hängen die Steigerung der Gehirnerregbarkeit und der Tetanus von den stickstoffhaltigen Gruppen im Molekül jener Verbindungen ab, denn diese Wirkungen werden neben anderen Erregbarkeitssteigerungen des Centralnervensystems auch von dem Ammoniak und seinen Salzen hervorgebracht.

Ganz eigenthümlich ist den Purinderivaten die charakteristische Muskelwirkung. Für diese ist wohl die eigenartige Constitution des Purinkerns als maassgebend anzusehen. Alle bisher bekannten pharmakologischen Thatsachen weisen darauf hin, dass die pharma-

---

[1]) Vergl. Albanese, a. a. O., und Narziss Ach, Ueber die diuretische Wirkung einiger Purinderivate. Arbeiten aus dem Laborat. für exper. Pharmakol. zu Strassburg. Arch. f. exp. Path. u. Pharmakol. 44, 319 [1900].

kologische Wirksamkeit einer Substanz von der stereochemischen Configuration, die Art der pharmakologischen Wirkungen[1]) dagegen mehr von der chemischen Constitution abhängig sind.

Wenn wir von dem Ausbleiben der Muskelstarre nach 6-Oxypurin und des Tetanus nach 8-Oxypurin absehen, da diese Abweichungen, wie oben erwähnt, wahrscheinlich durch besondere Resorptionsverhältnisse bedingt sind, so hat sich in allen übrigen Fällen ergeben, dass durch den Eintritt von Sauerstoff und von Alkylgruppen in den Purinkern nur die Wirksamkeit im Allgemeinen und das gegenseitige Stärkeverhältniss der verschiedenen Wirkungen verändert wird. Eine Gesetzmässigkeit in der Beeinflussung dieser Verhältnisse durch die Anzahl und die Stellung der Sauerstoffatome und der Alkylgruppen im Molekül lässt sich aber nicht erkennen. Es bleibt sogar zweifelhaft, ob bei einer solchen Veränderung der gegenseitigen Stärke der Wirkung die eine abgeschwächt wird und die andere deshalb schärfer hervortritt, oder ob es sich um eine directe Verstärkung der in den Vordergrund tretenden Wirkung handelt. Auch hier spielen vielleicht die Resorptionsverhältnisse in dem oben angegebenen Sinne eine hervorragende Rolle.

---

396. P. Pfeiffer: Ueber die Existenz des Trichlorotriaquochroms.

(Eingeg. am 12. Juli 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Wie Werner vor Kurzem experimentell bewiesen hat[2]), müssen dem Chromchloridtetrahydrat, $CrCl_3 + 4\,H_2O$, und dem graublauen Hexahydrat, $CrCl_3 + 6\,H_2O$, die Formeln $\left[Cr{<}\begin{matrix}Cl_2\\(OH_2)_4\end{matrix}\right]Cl$ resp. $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ zuertheilt werden, indem ersteres Salz in seiner Zusammensetzung und seinen Dissociationsverhältnissen vollständig den Diacidosalzen:

$$\left[Co{<}\begin{matrix}Cl_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]X \quad \text{und} \quad \left[Cr{<}\begin{matrix}(SCN)_2\\en_2\end{matrix}\right]X,$$

[1]) Die Pharmakologie ist die Wissenschaft, welche zur Erforschung gewisser Verhältnisse der Lebensvorgänge mit chemischen Agentien am lebenden Organismus physiologische Reactionen ausführt. Die durch solche Reactionen hervorgerufenen Veränderungen der normalen oder physiologischen Zustände und Vorgänge im Organismus kann man zum Unterschiede von den physiologischen Wirkungen, z. B. der Nahrungsstoffe, als pharmakologische Wirkungen bezeichnen.

[2]) Diese Berichte 34, 1579 [1901].

Letzteres den Luteo- oder Hexamin-Salzen:

$$[Cr(NH_3)_6]X_3 \quad \text{und} \quad [Cr.en_3]X_3$$

entspricht. In der nach der Werner'schen Theorie der Molekülverbindungen zu erwartenden Reihe der einfachsten Chromchloridhydrate:

$$\left[Cr{<}^{Cl_3}_{(OH_2)_3}\right]; \quad \left[Cr{<}^{Cl_2}_{(OH_2)_4}\right]Cl; \quad \left[Cr{<}^{Cl}_{(OH_2)_5}\right]Cl_2;$$

$$[Cr(OH_2)_6]Cl_3,$$

fehlen demnach noch die Triaquo- und die Pentaquo-Salze.

Im Folgenden soll nun der Beweis erbracht werden, dass das erste Glied der obigen Reihe, das Trichlorotriaquochrom: $\left[Cr{<}^{Cl_3}_{(OH_2)_3}\right]$ ebenfalls existenzfähig erscheint.

Vor Kurzem habe ich ein gelbbraunes Doppelsalz des Chromchlorids beschrieben[1]), dem nach der Analyse die Formel

$$CrCl_3.2\,ClHPy.3\,H_2O$$

zukommt. Diese Zusammensetzung erscheint um so auffallender, als die bekannten Chromchloriddoppelsalze (mit Rb, Cs, K, Li) entweder 1 Mol. Wasser oder deren vier besitzen und im ersteren Falle roth, im letzteren grün gefärbt sind. Während Werner nun für die rothen Doppelsalze mit einem Molekül Wasser in seiner oben erwähnten Abhandlung die Formel $\left[Cr{<}^{OH_2}_{Cl_5}\right]Me_2$ beweist (es konnte in einem Falle nachgewiesen werden, dass primär in wässriger Lösung kein Chloratom als Ion abdissociirt), sie also in Parallele stellt mit der Hofmann'schen blauvioletten Prussidverbindung $\left[Fe{<}^{OH_2}_{Cy_5}\right]Na_2$[2]), nimmt er in Betreff der grünen Salze an, dass dieselben ein Additionsproduct von 2 Molekülen ClMe an das Dichlorotetraquochromchlorid darstellen: $\left[Cr{<}^{Cl_2}_{(OH_2)_4}\right]Cl + 2\,ClMe$.

Ueberträgt man Werner's Anschauung auf das gelbbraune Salz, so erhält man für dasselbe die Formel $\left[Cr{<}^{Cl_3}_{(OH_2)_3}\right] + 2\,ClHPy$, wonach also eine Anlagerung von salzsaurem Pyridin an Trichlorotriaquochrom vorliegt.

Entspricht diese Constitution dem thatsächlichen Verhalten des Körpers, so müssen wir erwarten, dass in wässriger Lösung primär Spaltung in $\left[Cr{<}^{Cl_3}_{(OH_2)_3}\right]$ und PyHCl stattfindet, welch' letztere Verbindung natürlich sofort in die Ionen $(PyH)^+ + Cl^-$ zerfallen wird;

---

[1]) Zeitschr. für anorgan. Chemie 24, 284 [1900].

[2]) Ann. d. Chem. 312, 18 [1899].

mit anderen Worten, wir haben dann in der wässrigen Lösung die Existenz des gesuchten Hydrats $\left[Cr<^{Cl_3}_{(OH_2)_3}\right]$ anzunehmen. Vergegenwärtigt man sich nun, dass nach Werner und Gubser das Dichlorosalz, $\left[Cr<^{Cl_2}_{(OH_2)_4}\right]Cl$, in wässriger Lösung schon bei 0° langsam unter Wasseraufnahme in $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ übergeht, so ist eine ähnliche Einschiebung von Wassermolekülen in noch erhöhtem Maasse bei der Trichloroverbindung zu erwarten, indem sich daraus zunächst das Dichlorotetraquochromchlorid bilden wird:

$$\left[Cr<^{Cl_3}_{(OH_2)_3}\right] \xrightarrow{H_2O} \left[Cr<^{Cl_2}_{(OH_2)_4}\right]Cl$$

$$\xrightarrow{H_2O} \left[Cr<^{Cl}_{(OH_2)_5}\right]Cl_2 \xrightarrow{H_2O} \left[Cr(OH_2)_6\right]Cl_3\ ^1)$$

$\left[Cr<^{Cl_3}_{(OH_2)_3}\right]$ wird demnach nur vorübergehend in Lösung beständig sein können. Auf folgendem Wege glaube ich jedoch die primäre Existenz dieses Körpers zum wenigsten sehr wahrscheinlich gemacht zu haben, und damit auch das aufgestellte Constitutionsschema des gelbbraunen Salzes.

Nach den obigen Auseinandersetzungen sind in der wässrigen Lösung des Doppelsalzes, falls man ihm die Formel

$$\left[Cr<^{Cl_3}_{(OH_2)_3}\right] + 2\,ClHPy$$

zuertheilt, primär nur 2 Chloratome als Ionen vorhanden, während die übrigen 3 Chloratome Bestandtheile des Complexes $\left[Cr<^{Cl_3}_{(OH_2)_3}\right]$ sind und ähnlich wie etwa die beiden intraradicalen SCN-Gruppen in

$$\left[Cr<^{(SCN)_2}_{en_2}\right]SCN$$

oder das intraradicale Chloratom in $\left[Cr<^{Cl}_{(NH_3)_5}\right]Cl_2$ nicht als Ionen wirken können, wenigstens solange diese Verbindung als solche existirt. Danach darf mit Silbernitrat im ersten Augenblick nur $^2/_5$ der vorhandenen Chlormenge ausgefällt werden. Diesbezügliche Versuche wurden zunächst ausgeführt und zwar nach den Angaben von

---

[1]) Eine derartige Einwirkung des Wassers findet ihre vollständige Analogie in der von Jörgensen untersuchten Reactionsfolge:

$$\left[Co<^{(NO_3)_5}_{(NH_3)_3}\right] \xrightarrow{NH_3} \left[Co<^{(NO_2)_2}_{(NH_3)_4}\right]NO_2$$

$$\xrightarrow{NH_3} \left[Co<^{NO_2}_{(NH_3)_5}\right](NO_2)_2 \xrightarrow{NH_3} \left[Co(NH_3)_6\right](NO_2)_3,$$

oder etwa in der von Werner und Bindschedler (Bindschedler, Dissertation, Zürich 1901) festgestellten Reaction:

$$\left[Co<^{Cl_3}_{(NH_3)_3}\right] \xrightarrow{OH_2} \left[Co<^{Cl_2}_{OH_2}_{(NH_3)_3}\right]Cl.$$

Werner und Gubser bei 0° in stark salpetersaurer Lösung; doch konnte, wohl infolge zu schneller Hydratisirung des Triaquocomplexes, kein eindeutiges Resultat erhalten werden. Daraufhin schlug ich folgende Versuchsanordnung ein:

Eine wässrige Silbernitratlösung (etwa 30 ccm) von bekanntem Gehalt wurde mit etwa 10 Tropfen Salpetersäure versetzt und auf 0° abgekühlt. Zu dieser Lösung gab ich dann in einem bestimmten Zeitmoment das abgewogene Doppelsalz (est ist in Wasser schnell und leicht löslich) und rührte mit einem Glasstabe gleichmässig und schnell um. Die Zeit wurde nun notirt, bis zu welcher sich der Chlorsilberniederschlag vollständig zusammengeballt hatte und Klärung der Flüssigkeit eingetreten war. Hierbei stellte sich heraus, dass, solange die Silbernitratmenge höchstens im Stande war, 2—2.1 Atome Chlor des Doppelsalzes auszufällen, die Klärung der Flüssigkeit fast momentan erfolgte (in etwa 10 Secunden). Entsprach die Silbernitratmenge jedoch einer Halogenmenge von etwa 2.4 Atomen, so stieg die Zeitdauer sofort auf etwa 80—100 Secunden, obgleich die insgesammt auszufällende Chlorsilbermenge in diesem Falle überhaupt nicht oder nicht erheblich grösser war als im ersteren. Wurde noch mehr Silbernitrat angewandt, so änderte sich die Zeitdauer nicht mehr merklich. Zahlreiche derartige Versuche wurden ausgeführt.

Da nun bei einem Körper, der direct als solcher Ionen abspaltet, dies momentan geschieht, so lassen sich meines Erachtens diese Versuchsergebnisse nur so deuten, dass 2 Chloratome des Doppelsalzes sofort nach der Auflösung in der wässrigen Lösung als Ionen vorhanden sind, die übrigen drei dagegen zunächst in nichtionogener Bindung am Chrom sitzen, dass aber von den letzteren Chloratomen eines mit relativ grosser Geschwindigkeit Ionencharakter annimmt, wobei natürlich eine Aenderung mit dem Chlorchromcomplex (Hydratation) vor sich gehen muss. Ferner ist zu schliessen, dass, je mehr Chlor sich schon als Ion abgespalten hat, desto langsamer die weitere Umwandlung erfolgt, bis schliesslich dieselbe zu langsam verläuft, als dass sie eine Klärung der Flüssigkeit, wenigstens für einige Secunden, verhindern könnte.

Mit diesen Versuchen in Uebereinstimmung steht noch die Thatsache, dass sich das Doppelsalz bei 0° in reinem oder salpetersäurehaltigem Wasser im ersten Moment mit einer charakteristischen grüngelben Farbe löst; diese Lösung nimmt aber bald, langsamer bei Gegenwart von Salpetersäure, die grüne Farbe der wässrigen Dichlorotetraquochromchloridlösung an.

Hiernach scheint mir bewiesen zu sein, dass die Verbindung

$$Cr\,Cl_3 + 2\,ClH\,Py + 3\,H_2O$$

in wässriger Lösung zunächst in die oben angenommenen Bruchstücke

$$\left[Cr{<}^{Cl_3}_{(OH_2)_3}\right] + Cl^- + 2\,(H\,Py)^+$$

zerfällt, dass ihr demnach die Constitutionsformel

$$\left[Cr{<}^{Cl_3}_{(OH_2)_3}\right] + 2\,ClHPy$$

zukommt. Ferner ist anzunehmen, dass das in der Lösung primär vorhandene Trichlorotriaquochrom in derselben eine gelbgrüne Farbe besitzt.

Auf Grund der Werner'schen Theorie lässt sich für das Doppelsalz noch eine etwas andere Formel entwickeln, welche im Wesentlichen auf die Obige herauskommt, aber geeignet ist, uns näheren Aufschluss über die Bindungsweise der beiden ClHPy-Moleküle zu geben. Berücksichtigen wir, dass nach Obigem der Körper

$$\left[Cr{<}^{Cl_3}_{(OH_2)_3}\right]$$

die Tendenz zeigt, Wasser zwischen Chrom und Chlor einzulagern, unter Ionisation der betreffenden Chloratome, so können wir uns theoretisch leicht vorstellen, dass auch eine analoge Additionsmöglichkeit für andere Moleküle, z. B. ClMe, vorhanden sein wird. Nehmen wir nun Einlagerung für 2 Moleküle ClHPy an, so ergiebt sich eine Verbindung der Structur $\left[Cr{<}^{Cl}_{(ClHPy)_2}_{(OH_2)_3}\right]Cl_2$, die etwa dem Purpureochromchlorid, $\left[Cr{<}^{Cl}_{(NH_3)_5}\right]Cl_2$, an die Seite zu stellen ist, resp. ein ClHPy-Substitutionsproduct des noch unbekannten Pentahydrats $\left[Cr{<}^{Cl}_{(OH_2)_5}\right]Cl_2$ darstellt. Dass diese Zusammensetzung nicht nur der empirischen Zusammensetzung nach unserem Doppelsalz entspricht, sondern auch den oben erwiesenen Zerfall desselben in

$$\left[Cr{<}^{Cl_3}_{(OH_2)_3}\right] + 2\,Cl^- + 2\,HPy^+$$

richtig wiederzugeben gestattet, zeigt folgendes Schema:

$$\left[Cr{<}^{Cl}_{(ClHPy)_2}_{(OH_2)_3}\right]Cl_2 \longrightarrow \left[Cr{<}^{Cl}_{(ClHPy)_2}_{(OH_2)_3}\right]^{++} + 2\,Cl^-;$$

$$\left[Cr{<}^{Cl}_{(ClHPy)_2}_{(OH_2)_3}\right]^{++} \longrightarrow \left[Cr{<}^{Cl_3}_{(OH_2)_3}\right] + 2\,(HPy)^+.$$

Im Anschluss hieran mag noch erwähnt werden, dass ein dem Chlorokörper analoges Bromosalz existirt, welches ebenfalls 3 Moleküle Wasser enthält, dem also die Zusammensetzung

$$CrBr_3 + 2\,Br(HPy) + 3\,H_2O$$

zukommt. Aus Analogiegründen dürfen wir wohl schliessen, dass man seine Structur durch die Formel

$$\left[Cr{<}^{Br_3}_{(OH_2)_3}\right] + 2\,BrHPy = \left[Cr{<}^{Br}_{(BrHPy)_2}_{(OH_2)_3}\right]Br_2$$

ausdrücken muss, dass es also in wässriger Lösung unter Anderem primär das Tribromotriaquochrom, $\left[Cr<^{Br_3}_{(OH_2)_3}\right]$, als Spaltungsproduct liefern wird. Letzterem scheint in Lösung eine gelbbraune Farbe zuzukommen, wenigstens löst sich das rothbraune Salz im ersten Moment bei 0° mit dieser Farbe in Wasser, welche aber schon nach 2—3 Secunden in Grün umschlägt, indem sich die Ionen des Dibromotetraquochrombromids,

$$\left[Cr<^{Br_2}_{(OH_2)_4}\right]Br.2\,H_2O\ ^1),$$

bilden werden.

Tabellarische Zusammenstellung der Versuchsresultate.

Angewandte Substanzmenge g	Menge AgCl, welche insgesammt ausgefällt werden kann g	Anzahl der Chloratome, welche durch das zugesetzte $AgNO_3$ jedesmal ausgefällt werden können	Zeit bis zur Klärung der Flüssigkeit
0.1830	0.0888	1.5	10 Secunden
0.1792	0.1043	1.8	10 »
0.2114	0.1231	1.8	10 »
0.3150	0.1936	1.9	10 »
0.2332	0.1353	1.9	10 »
0.2588	0.1674	2.0	12 »
0.1602	0.1036	2.0	10 »
0.3342	0.2162	2.0	15 »
0.2552	0.1734	2.1	11 »
0.2200	0.1566	2.2	60 Secunden
0.2062	0.1468	2.2	60 »
0.2971	0.2114	2.2	35 »
0.2254	0.1604	2.2	55 »
0.1412	0.1005	2.2	40 »
0.2363	0.1692	2.2	25 »
0.2118	0.1576	2.3	30 »
0.2066	0.1537	2.3	35 »
0.2180	0.1692	2.4	100 Secunden
0.1805	0.1401	2.4	80 »
0.1704	0.1323	2.4	95 »
0.2101	0.1631	2.4	85 »
0.2070	0.1607	2.4	95 »
0.1565	0.1215	2.4	100 »
0.2296	0.1931	2.6	110 »
0.2024	0.1833	2.8	95 »
0.1702	0.1762	3.2	105 »

Zürich, im Juli 1901.

[1]) Gubser, Dissertation, Zürich 1900.

397. Johannes Wislicenus: Ueber die 2.5-Dimethyl-1.1-Di- und 1-Mono-Carbonsäuren des Cyclopentans.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium Leipzig; nach Versuchen von Kurt Peters, Otto Schramm und Otto Mohr.]

(Eingegangen am 22. Juli 1901.)

Durch Einwirkung von Dinatriummalonsäureester auf *o*-Xylylenbromid waren A. v. Baeyer und W. H. Perkin jun.[1]) zu einem Hydrindenderivat gelangt, zum Diäthylester der Hydrindonaphtendicarbonsäure.

Es musste nun möglich sein, durch Ausdehnung dieser Reaction auf aliphatische Dibromüre, deren Bromatome sich in analoger gegenseitiger Stellung befinden wie die im *o*-Xylylenbromid, zu einfachen Pentamethylenderivaten zu gelangen.

Ein verhältnissmässig leicht zugängliches solches Dibromür war das 2.5-Dibromhexan, darstellbar entweder aus Methylbutallylcarbinol durch Anlagerung von Bromwasserstoff und Ersatz der Hydroxylgruppe durch Brom:

$$CH_2{:}CH.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3 \longrightarrow CH_3.CHBr.CH_2.CH_2.CHBr.CH_3,$$

oder aus Diallyl durch Anlagerung von zwei Molekülen Bromwasserstoff:

$$CH_2{:}CH.CH_2.CH_2.CH{:}CH_2 \longrightarrow CH_3.CHBr.CH_2.CH_2.CHBr.CH_3.$$

In beiden Fällen erhält man das Dibromür als farbloses, stark lichtbrechendes Oel, $Kp._{20\ mm}$: 99—100°, das auch bei langem Stehen in Winterkälte keine Krystallabscheidung zeigt.

Auf meine Veranlassung unternahm zunächst Kurt Peters[2]) die Condensation dieses Dibromürs mit Dinatriummalonsäureester und gelangte dabei zu einem öligen Condensationsproduct, das, in der Hauptsache bei 251—259° siedend, bei der Verbrennung angenäherte Werthe für den gewünschten 2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-dicarbonsäurediäthylester lieferte:

$$CH_3.CHBr.CH_2.CH_2.CHBr.CH_3 + Na_2C(COO.C_2H_5)_2 = 2NaBr + CH_2\overset{(4)}{<}\begin{matrix}CH_2\text{—}CH(CH_3)\\ \diagdown\quad\diagup\\ CH(CH_3)\end{matrix}\overset{(1)}{>}C(COO.C_2H_5)_2.$$

Auffallender Weise lieferte dieser Ester bei der Verseifung mit alkoholischem Kali kein einheitliches Verseifungsproduct, sondern ein Gemisch von

[1]) Diese Berichte 17, 124 [1884].

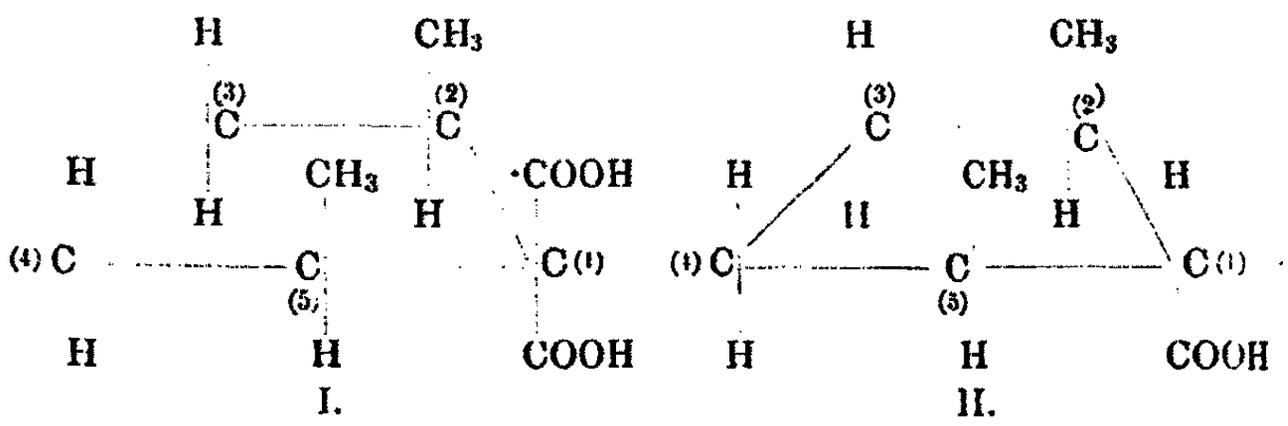
[2]) Inaugural-Dissertation, Leipzig 1892.

1. einer Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°, die beim Erhitzen bis zu ihrem Schmelzpunkt Kohlendioxyd abspaltet und in eine einheitliche Monocarbonsäure, Schmp. 49—50°, übergeht und

2. einer Estersäure, Schmp. 81.5°, die durch Kohlendioxydabspaltung bei 150—180° in einen Monocarbonsäureester, Kp. 187—188°, überführbar ist. Durch Verseifung lässt sich aus diesem Ester eine der unter 1. genannten isomere Monocarbonsäure, Schmp. 75—77°, darstellen.

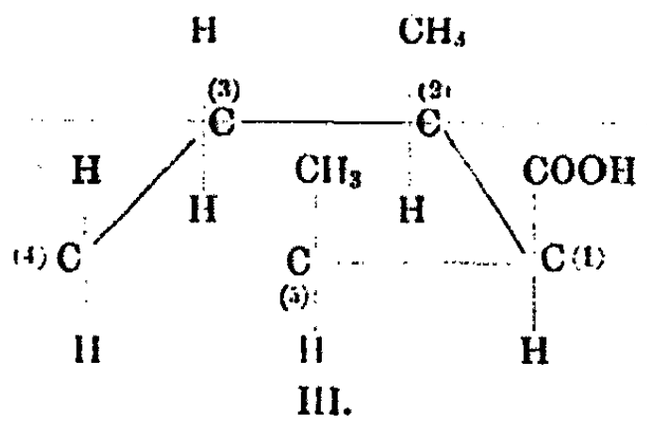
Die Isomerie der beiden Monocarbonsäuren erklärte Peters, voraussetzend, dass bei beiden Säuren die Methylgruppen des Dimethylcyclopentans auf ein und derselben Seite der Ringebene liegen, dadurch, dass er annahm, dass einmal Kohlendioxyd aus der Carboxylgruppe auf der Methylseite der Ringebene, das andere Mal aus der Carboxylgruppe auf der Wasserstoffseite abgespalten würde.

In diesem Fall würde die Dicarbonsäure durch Formel I, die beiden Monocarbonsäuren durch II und III dargestellt:



I.

II.



III.

Darnach wären sämmtliche, von Kurt Peters erhaltenen Säuren Derivate des *cis-cis*-2.5-Dimethylcyclopentans gewesen. Für das Vorhandensein von Derivaten des *cis-trans*-2.5-Dimethylcyclopentans fand er keinerlei Andeutungen.

Um diese Befunde Peters' womöglich noch zu erweitern und zu vervollständigen, vor allen Dingen aber, um festzustellen, ob in den Ver-

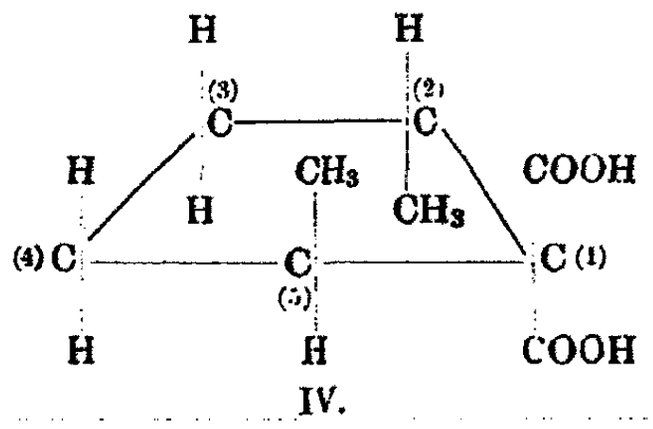
seifungsproducten des 2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-dicarbonsäureesters wirklich keine Derivate des *cis-trans*-2.5-Dimethylcyclopentans enthalten wären, übernahm O. Schramm[1]) die Wiederholung der Peters'schen Versuche in grösserem Maassstabe, und in der That gelang es ihm, noch eine weitere Anzahl Säuren in den genannten Verseifungsproducten aufzufinden, vor allen Dingen aber bestimmte er einwandsfrei, zu welcher Kategorie von Dimethylcyclopentanderivaten die einzelnen Säuren gehörten. Schramm fand ausser den von Peters bereits gefundenen beiden Säuren in den Verseifungsproducten des Esters noch

1. eine Monocarbonsäure, Schmp. 75—77° und
2. eine Dicarbonsäure, Schmp. 192—194°.

Die Constitution der einzelnen Säuren ergab sich nach Schramm aus folgenden Thatsachen:

1. Die Peters'sche Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°, liefert beim Abspalten eines Moleküls Kohlensäureanhydrid stets nur eine einzige Monocarbonsäure, Schmp. 49—50°.

Diese Dicarbonsäure ist daher als *cis-trans*-Modification (IV)



IV.

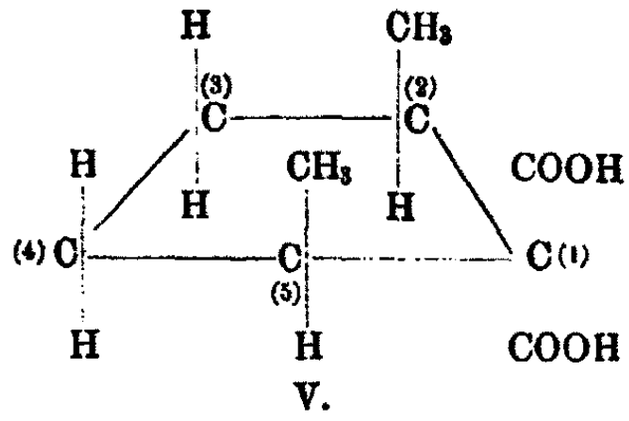
anzusprechen, denn lägen beide Methylgruppen auf einer Seite der Ringebene, wie Peters angenommen hatte, so wären zwei Möglichkeiten vorhanden: Die Kohlendioxyd-Abspaltung findet entweder auf der Seite der Ringebene statt, auf der die Methylgruppen liegen, oder sie findet auf der methylfreien Seite der Ringebene statt.

Es müssten also zwei isomere Monocarbonsäuren entstehen können, während stets nur eine einzige erhalten wurde.

2. Die Schramm'sche Dicarbonsäure, Schmp. 192—194°, liefert unter denselben Bedingungen zwei isomere Monocarbonsäuren: Schmp. 75—77° und 26—30°.

[1]) Inaugural-Dissertation, Leipzig 1895.

In dieser Säure muss also die *cis-cis*-Modification (V) vorliegen.



V.

3. Aus der bereits von Peters aufgefundenen Estersäure, Schmp. 81.5°, resultirt nach der Kohlensäureanhydrid-Abspaltung und Verseifung des entstandenen Monocarbonsäureesters die Monocarbonsäure, Schmp. 75—77°. Demnach leitet sich diese Estersäure von der *cis-cis*-Dimethylcyclopentandicarbonsäure ab.

Die zweite mögliche *cis-cis*-Estersäure darzustellen oder in den Verseifungsproducten des ursprünglichen Estergemisches aufzufinden, gelang nicht. Vermuthlich wird dies diejenige Estersäure sein, bei der die beiden Methylgruppen mit der Estergruppe auf einer Seite der Ringebene liegen, sodass sich hier ähnliche sterische Hinderungen geltend machen, wie sie sich z. B. der directen Veresterung von 2.6-Dibrombenzoësäure, von Mesitylencarbonsäure u. s. w. entgegenstellen. Dagegen stellte Schramm durch partielle Veresterung der Peters'schen Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°, eine Estersäure, Schmp. 54°, dar, bei der sich die beiden Methylgruppen in der *cis-trans*-Stellung befinden mussten. Durch völlige Veresterung dieser Dicarbonsäure gelangte Schramm zum *cis-trans*-2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-dicarbonsäureester, Kp.$_{20\,mm}$ 133°, während eine vollständige Veresterung der Peters'schen Estersäure, Schmp. 81.5°, den *cis-cis*-Ester, Kp.$_{20\,mm}$ 138°, lieferte.

Diese ausserordentliche Nähe der Siedepunkte beider Ester macht es erklärlich, dass alle Versuche, das ursprüngliche Condensationsproduct von Dinatriummalonsäureester mit 2.5-Dibromhexan in isomere Ester durch fractionirte Destillation zu zerlegen, resultatlos verlaufen waren.

Eine Erklärung für das Auftreten sowohl von *cis-trans*- als auch von *cis-cis*-Dimethylcyclopentanderivaten in den Condensationsproducten findet Schramm in der Möglichkeit, dass in dem zur Condensation verwendeten Dibromhexan ein Gemisch stereoisomerer Dibromüre vorgelegen hat, die nach ihren Raumformeln den verschiedenen Weinsäuren analog zusammengesetzt sein müssen.

Da es nun ferner Demjanoff[1]) gelungen war, durch Ausfrieren mittels festem Kohlendioxyd und Aether aus Dibromhexan, das er

[1]) Centralblatt 1890, 521; Chem.-Ztg. 1890, 145.

aus Diallyl durch Bromwasserstoffanlagerung dargestellt hatte, ein festes, krystallinisches Dibromhexan, Schmp. 38—39°, abzuscheiden, so war es sehr wahrscheinlich, dass es gelingen würde, die beiden vermutheten isomeren Dibromhexane zu isoliren, deren jedes nun nur einen 2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-dicarbonsäureester liefern durfte. Aus der Zugehörigkeit der Verseifungsproducte zu den *cis-cis-* oder zu den *cis-trans*-2.5-Dimethylcyclopentanderivaten musste dann ein Rückschluss auf die Constitution des zur Condensation verwendeten Dibromhexans möglich sein. Diesen Theil der Arbeit führte O. Mohr[1]) aus, dem es auch gelang, sowohl aus Dibromhexan, Kp.$_{20\,mm}$ 99—100°, das aus Diallyl gewonnen war, wie aus solchem aus Butallylmethylcarbinol die Demjanoff'sche Verbindung, Schmp. 38—39°, abzuscheiden, gleichzeitig aber den flüssig bleibenden Antheil als ein dem Demjanoff'schen Dibromhexan stereoisomeres 2.5-Dibromhexan zu identificiren.

Da das 2.5-Dibromhexan in seiner Constitution ein Analogon zur Weinsäure ist, so muss es in drei Modificationen existiren können: in zwei optisch activen Formen, resp. als racemisches Gemisch beider, und in einer optisch inactiven Form, einer Mesoform:

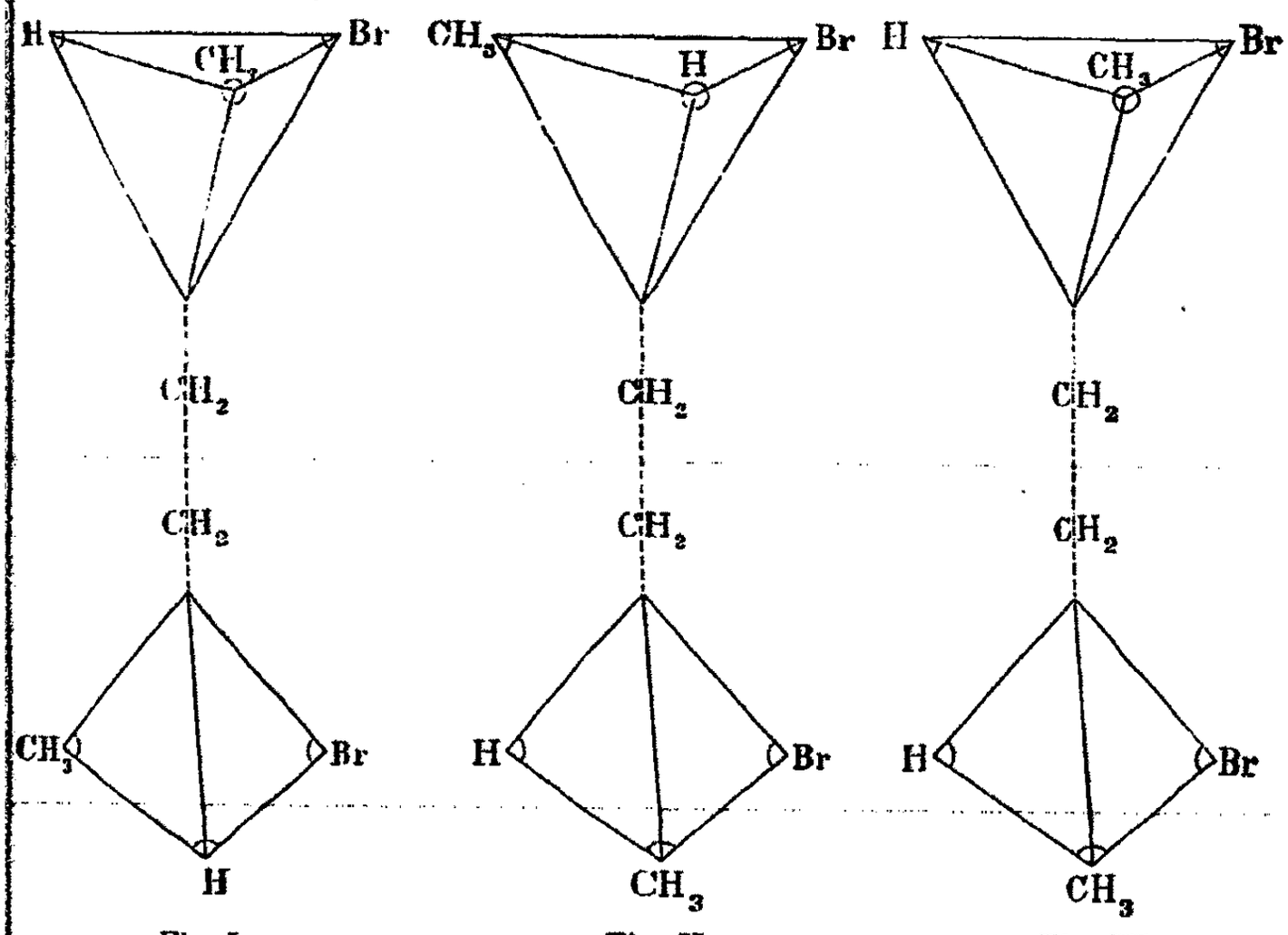


Fig. I. Fig. II. Fig. III.
optisch active Formen, resp. racemisches Gemisch. Mesoform.

[1]) Inaugural-Dissertation, Leipzig 1901.

Da im Momente des Ringschlusses durch Dinatriummalonsäureester die zwei Bromatome im Dibromhexan correspondiren müssen, so ergiebt sich, wie Fig. I und II zeigt, dass die optisch activen Formen, resp. deren racemisches Gemisch, bei der Condensation mit Dinatriummalonsäureester *cis-trans*-2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-dicarbonsäureäthylester liefern müssen, während sich aus Fig. III ergiebt, dass Mesodibromhexan bei dieser Condensation die *cis-cis*-Modification dieses Esters liefert.

Die Condensationsergebnisse bestätigten diese Voraussetzungen durchaus:

I. Aus dem 2.5-Dibromhexan, Schmp. 38.2°, wurde ein Ester erhalten, der bei der Verseifung bis auf minimale Mengen der Peters-schen Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°, folgende Säuren lieferte:

1. Peters'sche Estersäure, Schmp. 81.5°, als Hauptproduct,
2. Monocarbonsäure, Schmp. 75—77°,
3. Schramm'sche Dicarbonsäure, Schmp. 192—194°,

also alles von *cis-cis*-2.5-Dimethylcyclopentan derivirende Säuren. Mithin ist dem festen 2.5-Dibromhexan die Mesoformel zuzuschreiben.

II. Das von der festen Modification nur sehr schwer vollständig zu befreiende flüssige 2.5-Dibromhexan liefert einen Ester, der bei der Verseifung zu weit über 90 pCt. der erhaltenen Säuren

Peters'sche Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°,

ergiebt. Da diese Säure ein *cis-trans*-Derivat ist, so ergiebt sich für das flüssige Dibromhexan die Racemformel.

Experimentelles.

I. Theil: Condensation von ungetrenntem Dibromhexan. Kp.$_{20\,mm}$ 99—100°, mit Dinatriummalonsäureester.

(Nach Versuchen von Kurt Peters und Otto Schramm.)

Die Darstellung des 2.5-Dibromhexans geschah nach Max Schramm[1]) vom Allyljodür aus über Allylacetessigsäureester, Allylaceton, Butallylmethylcarbinol:

$$CH_2{:}CH.CH_2J \rightarrow CH_2{:}CH.CH_2.CH(COO.C_2H_5).CO.CH_3$$
$$\rightarrow CH_2{:}CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$$
$$\rightarrow CH_2{:}CH.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$$
$$\rightarrow CH_3.CHBr.CH_2.CH_2.CHBr.CH_3.$$

[1]) Dissertation, Leipzig 1889; diese Berichte **30**, 636 [1897].

Ein Versuch Peters', das Ausgangsmaterial durch Bromwasserstoffanlagerung an Diallyl nach Wolfram[1]) darzustellen, ergab nur geringe Ausbeuten, deshalb wurde von dieser Darstellungsweise abgesehen.

Das eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit darstellende Dibromür, Kp.$_{20\,mm}$ 99—100° wurde in geringem Ueberschuss zu der berechneten Menge Dinatriummalonsäureester in alkoholischer Suspension in der Siedehitze nicht zu langsam mittels Tropftrichter zugegeben und am Rückflusskühler bis zum Eintritt neutraler Reaction erhitzt. Nachdem der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt war, wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen, die ölige Schicht von der wässrigen Bromnatriumlösung getrennt, Letztere nach Versetzen mit etwas Essigsäure wiederholt ausgeäthert und der ätherische Auszug mit dem Oel vereinigt. Nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers wurde das Oel fractionirt.

Bis 200° ging, neben geringen Mengen niedrig siedender Bestandtheile, hauptsächlich unveränderter Malonsäureester über, dem sich später etwas Dibromhexan zugesellte.

Der erwartete 2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-dicarbonsäurediäthylester, $C_5H_6(CH_3)_2(COOC_2H_5)_2$, ging bei gewöhnlichem Druck bei 250—264° (P)[2]), bei 76 mm Quecksilberdruck bei 169—180° (S) über. Dibromhexan fand sich bis in der bei 172° übergehende Fraction.

Analysirt wurde die völlig bromfreie Fraction Kp.$_{76\,mm}$ 172—173°.

0.2826 g Sbst.: 0.6666 g CO_2, 0.2328 g H_2O (S).

$C_{13}H_{22}O_4$. Ber. C 64.42, H 9.15.
Gef. » 64.33, » 9.22.

Da der Ester von wässriger Kalilauge nur sehr schwierig angegriffen wurde, so geschah die Verseifung durch ca. zweistündiges Kochen mit 20-procentiger alkoholischer Kalilauge. Die gebildeten Kaliumsalze zersetzte Peters durch Salzsäure, Schramm unter Eiskühlung durch verdünnte Schwefelsäure. Ein Theil der Säuren schied sich dabei als weisses, körnig-krystallinisches Pulver aus, ein weiterer Antheil konnte der abfiltrirten wässrigen Lösung durch Ausäthern entzogen werden und hinterblieb nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers als feste, krystallinische, schwach gelblich gefärbte Masse.

Letztere war nur zum kleineren Theil in leicht siedendem Petroläther löslich, die freiwillig ausgeschiedenen Säuren lösten sich zum grösseren Theil darin.

---

[1]) Inaugural-Dissertation Leipzig 1890.

[2]) Die mit P) bezeichneten Beobachtungsdaten stammen von K. Peters, die mit (S) bezeichneten von O. Schramm.

A) In Petroläther lösliche Säuren.

Während Peters aus der Petrolätherlösung nur eine Säure isolirte, gelang es Schramm, deren zwei darin aufzufinden:

1. 2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-dicarbonsäure-monoäthylester,

$$C_5H_6(CH_3)_2{<}\begin{matrix}COOH\\COO.C_2H_5\end{matrix}.$$

Diese Estersäure macht bei Weitem den Hauptbestandtheil der petrolätherlöslichen Säuren aus und krystallisirt beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in grossen rhombischen Tafeln, Schmp. 81.5°. Bei 78—79° beginnt die Säure bereits zu erweichen. In organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, löst sich die Säure nur sehr schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem Wasser. 100 g Wasser von Zimmertemperatur lösen 0.081 g der Säure (S).

Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich, Kupfer-, Blei- und Silber-Salz schwer löslich; das Silbersalz ist ätherlöslich.

0.2045 g Säure: 0.4615 g CO_2, 0.1542 g H_2O (P).

$C_{11}H_{18}O_4$. Ber. C 61.64, H 8.47.
Gef. » 61.55, » 8.49.

0.1978 g Silbersalz: 0.2990 g CO_2, 0.0961 g H_2O, 0.0657 g Ag (P).

$C_{11}H_{17}O_4Ag$. Ber. C 41.11, H 5.34, Ag 33.62.
Gef. » 41.23, » 5.43, » 33.22.

2. 2.5-Dimethylcyclopentan-1-carbonsäure,

$$C_5H_7(CH_3)_2.COOH.$$

In verschwindend geringer Menge gegenüber der Estersäure, Schmp. 81.5°, findet sich diese Monocarbonsäure in der Petrolätherlösung, und durch lang fortgesetzte fractionirte Destillation der petrolätherlöslichen Säuren mit Wasserdampf gelang es Schramm, diese Säure, die mit Wasserdämpfen leichter flüchtig ist als die Estersäuren, aus den ersten Fractionen der Destillation in einigermaassen reinem Zustande zu isoliren. Sie krystallisirte aus Petroläther in sechsseitigen, selten auch in vierseitigen Tafeln und schmolz bei 75—77°, nachdem sie bei 73° begonnen hatte zu erweichen.

Nach Krystallform und Schmelzpunkt erwies sie sich als identisch mit der Monocarbonsäure, die bereits Peters aus der Estersäure, Schmp. 81.5°, durch Kohlendioxydabspaltung und Verseifung des erhaltenen Monocarbonsäureesters dargestellt hatte. In organischen Lösungsmitteln ist die Säure leicht löslich, in kaltem Wasser nur ungefähr 1 : 1000 (S).

Für ihre Salze gilt das bei der Estersäure Gesagte. Analysirt wurden Silber- und Calcium-Salz, welch' letzteres auch in Alkohol ziemlich leicht löslich ist.

100 g Wasser von 21° lösen 0.13 g Silbersalz.
100 g absoluter Alkohol von 21° lösen 2.82 g Calciumsalz. } (P)

0.2528 g Säure: 0.6268 g CO_2, 0.2266 g H_2O (S).
$C_8H_{14}O_3$. Ber. C 67.55, H 9.93.
Gef. » 67.62, » 10.03.

0.1942 g Silbersalz: 0.2726 g CO_2, 0.0905 g H_2O, 0.0840 g Ag (P).
$C_8H_{13}O_2Ag$. Ber. C 38.55, H 5.26, Ag 43.34.
Gef. » 38.28, » 5.21, » 43.25.

0.2020 g Calciumsalz: 0.0199 g H_2O (140°), 0.0309 g CaO (S).
$[C_8H_{13}O_2]_2Ca + 2H_2O$. Ber. H_2O 10.06, Ca 11.17.
Gef. » 9.85, » 10.93.

B) In Petroläther unlösliche Säuren.

Die in Petroläther unlöslichen Säuren bestanden zum bei Weitem grössten Theil aus der bereits von Peters aufgefundenen körnig-schuppigen

2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-dicarbonsäure, $C_5H_6(CH_3)_2(COOH)_2$,

die beim Umkrystallisiren des petrolätherunlöslichen Säuregemisches aus Wasser sich leicht rein aus den ersten Fractionen gewinnen lässt und kleine, schuppige Kryställchen bildet, die im reinsten Zustand bei 204—205° unter lebhafter Kohlendioxydentwickelung schmelzen, nachdem sie bei 194° begonnen haben zu erweichen.

In ihren Löslichkeitsverhältnissen ähnelt die Dicarbonsäure der bereits erwähnten Estersäure und der Monocarbonsäure, unterscheidet sich aber von beiden durch ihre Unlöslichkeit in Petroläther und ihre grössere Löslichkeit (ca. 1 : 300) in Wasser von Zimmertemperatur. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich, ebenso das Kupfersalz, schwer löslich sind Silber- und Blei-Salz. Das Calciumsalz, das in kaltem Wasser enorm leicht löslich ist, fällt aus kalten, genügend concentrirten Lösungen beim Erwärmen als grob krystallinisches Pulver aus.

0.2180 g Säure: 0.4633 g CO_2, 0.1495 g H_2O (P).
$C_9H_{14}O_4$. Ber. C 58.03, H 7.58.
Gef. » 57.96, » 7.67.

0.0536 g Silbersalz: 0.0289 g Ag (P).
$C_9H_{12}O_4Ag_2$. Ber. Ag 53.97. Gef. Ag 53.92.

0.1883 g Calciumsalz: 0.0063 g H_2O (140°), 0.0144 g CaO (S).
$C_9H_{12}O_4Ca + {}^1/_2 H_2O$. Ber. H_2O 3.86, Ca 17.16.
Gef. » 3.35, » 16.84.

Neben dieser Dicarbonsäure fand Schramm in den letzten Krystallfractionen der petrolätherunlöslichen Säuren noch eine weitere, in blendend weissen Nädelchen krystallisirende

2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-dicarbonsäure,
$C_9H_6(CH_3)_2(COOH)_2$.

Auch diese Säure begann bereits unter ihrem Schmelzpunkt (bei 182°) zu erweichen und schmolz bei 192—194° unter lebhafter Kohlendioxydentwickelung. In ihren und ihrer Salze Eigenschaften ist sie das vollständige Analogon zur Dicarbonsäure vom Schmp. 204—205°. Einen wesentlichen Unterschied zeigt das Calciumsalz, das sich, ebenso wie das der hochschmelzenden Dicarbonsäure aus einer kalt concentrirten wässrigen Lösung beim Erwärmen als fein krystallinisches Pulver abscheidet. Dieses Salz krystallisirt mit sechs Molekülen Krystallwasser.

0.2315g Säure: 0.4922 g CO_2, 0.1583 g H_2O (S).
$C_9H_{14}O_4$. Ber. C 58.03, H 7.58.
Gef. » 57.99, » 7.65.

0.1066 g Silbersalz: 0.0576 g Ag (S).
$C_9H_{12}O_4Ag_2$. Ber. Ag 53.97. Gef. Ag 54.03.

0.1394 g Calciumsalz: 0.0451 g H_2O (140°), 0.228 g CaO (S).
$C_9H_{12}O_4Ca + 6H_2O$. Ber. H_2O 32.54. Ca 12.04.
Gef. » 32.35, » 11.68.

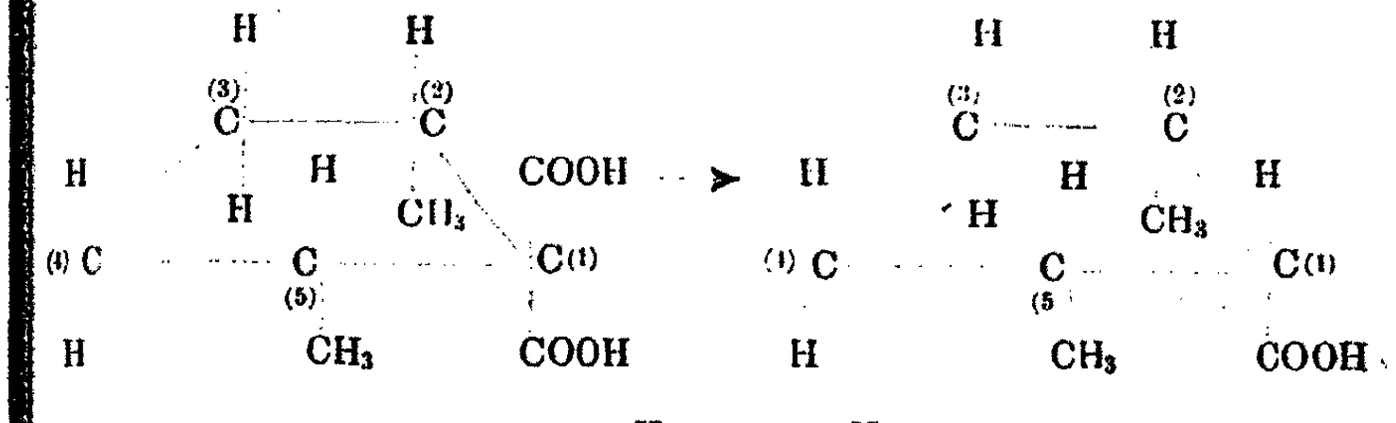
Da sowohl Monocarbonsäure, Schmp. 75—77°, und Dicarbonsäure, Schmp. 192—194°, bei der Verseifung des Condensationsproductes aus Dibromhexan und Dinatriummalonsäureester in sehr geringer Menge entstehen, so wurden die zur näheren Untersuchung nothwendigen grösseren Mengen durch weitergehende Verseifung unter gleichzeitiger partieller Kohlendioxydabspaltung der sich reichlicher bildenden Estersäure, Schmp. 81.5°, dargestellt.

Je 2 g Estersäure wurden mit dem Zehnfachen der berechneten Menge 25-procentiger alkoholischer Kalilauge zehn Stunden lang im Rohr auf 104—106° erhitzt. Auf diese Weise wurden aus je 6 g Estersäure 2.3—3 g Monocarbonsäure, Schmp. 75—77° und 1.8—1.5 g Dicarbonsäure, Schmp. 192—194°, erhalten. Die Trennung beider Säuren geschah wie oben durch leicht siedenden Petroläther. Von schuppiger Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°, war nie auch nur eine Spur nachweisbar.

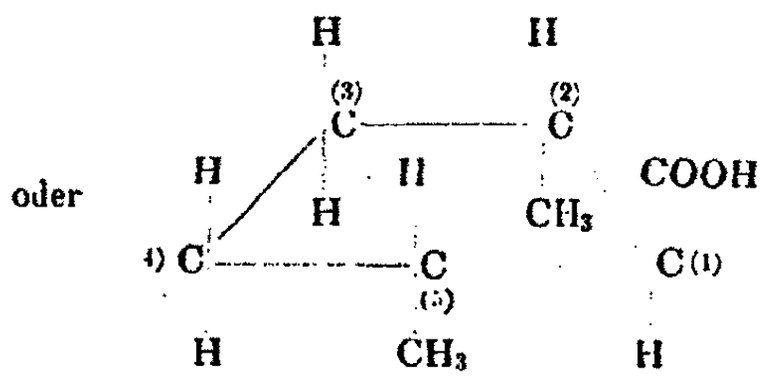
Configurationsbestimmung der erhaltenen Säuren.

Für die Entscheidung der Frage, zu welcher Kategorie von 2.5-Dimethylcyclopentanderivaten die erhaltenen Säuren gehören, ob zum *cis-cis*-2.5-Dimethylcyclopentan oder zur *cis-trans*-Modification, waren die Ergebnisse der Kohlendioxydabspaltung aus den beiden Dicarbon-

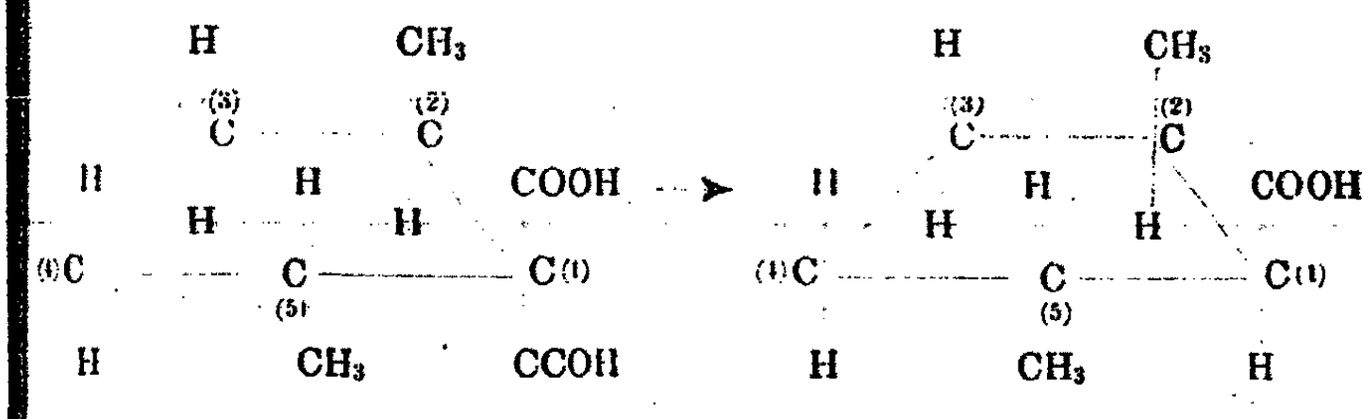
säuren, Schmp. 204—205° und 192—194°, von grösster Wichtigkeit. Es liegt auf der Hand, dass eine *cis-cis*-2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-dicarbonsäure bei dieser Behandlung zwei Monocarbonsäuren liefern muss, je nachdem die Kohlendioxydabspaltung auf der methylfreien oder auf der methylhaltigen Seite der Ringebene erfolgt:



oder



Die *cis trans*-Dicarbonsäure dagegen kann unter diesen Umständen nur eine einzige Monocarbonsäure liefern:



Die Abspaltung von Kohlendioxyd geschah durch Erhitzen der Dicarbonsäuren im Oelbade auf 190—210°.

Dabei lieferte die Peters'sche Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°, in theoretischer Ausbeute eine aus Petroläther in sechseitigen Tafeln krystallisirende, vollkommen einheitliche

2.5-Dimethylcyclopentan-1-carbonsäure, Schmp. 49—50°,

$$C_5H_7(CH_3)_2.COOH,$$

die, wie alle erwähnten Säuren, bereits einige Grade unter ihrem Schmelzpunkt erweicht. In ihren Eigenschaften ähnelt sie ausser-

ordentlich der Monocarbonsäure, Schmp. 75—77°, von der sie sich aber durch grössere Wasserlöslichkeit unterscheidet:

100 g Wasser von Zimmertemperatur lösen ca. 0.3 g dieser Säure (S).

Auch ihre Salze zeigen etwas andere Löslichkeitsverhältnisse;

100 g Wasser von 22° lösen 0.098 g Silbersalz.
100 g absoluter Alkohol von 21° lösen 0.98 g Calciumsalz. } (P)

0.2080 g Säure: 0.5153 g CO_2, 0.1859 g H_2O (P).

$C_8H_{14}O_2$. Ber. C 67.55, H 9.93.
Gef. » 67.57, » 10.00.

0.0912 g Silbersalz: 0.0396 g Ag (S).

$C_8H_{13}O_2Ag$. Ber. Ag 43.34. Gef. Ag 43.42.

0.2052 g Calciumsalz: 0.0099 g H_2O (140°), 0.0338 g CaO (S).

$[C_8H_{13}O_2]_2Ca + H_2O$. Ber. H_2O 5.30, Ca 11.76.
Gef. » 4.82, » 11.77.

Die Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°, und die Monocarbonsäure, Schmp. 49—50°, sind demnach *cis-trans*-Derivate des 2.5-Dimethylcyclopentans. Anders verhielt sich die nadelförmige Dicarbonsäure, Schmp. 192—194°, bei der Kohlensäureabspaltung. Es resultirte in theoretischer Ausbeute ein flüssiges Product, das erst nach einiger Zeit erstarrte und sich durch fractionirtes Lösen, d. h. durch fortgesetztes Ausziehen mit zur Lösung ungenügenden Mengen Wassers, in zwei isomere Monocarbonsäuren trennen liess, in:

1. eine Monocarbonsäure, Schmp. 75—77°, $C_5H_7(CH_3)_2COOH$, die sich nach Krystallform, Schmelzpunkt und procentualer Zusammensetzung als identisch mit der Monocarbonsäure erwies, die sich unter den petrolätherlöslichen Säuren von der Verseifung des Condensationsproductes aus Dibromhexan und Dinatriummalonsäureester her gefunden hatte und sich ausserdem bei der weitergehenden Verseifung der Estersäure, Schmp. 81.5°, in reichlicher Menge gebildet hatte; und

2. eine dieser isomere Monocarbonsäure, Schmp. 26—30°, die sich infolge ihrer ausserordentlich grossen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln schwer reinigen liess.

100 g Wasser von Zimmertemperatur lösen ca. 0.25 g der Säure (S). Zur Analyse wurde diese Säure in ihr Silbersalz übergeführt:

0.2020 g Sbst.: 0.2844 g CO_2, 0.0938 g H_2O, 0.0883 g Ag (S).

$C_8H_{13}O_2Ag$. Ber. C 38.55, H 5.26, Ag 43.34.
Gef. » 38.40, » 5.19, » 43.71.

Auf eine weitergehende Untersuchung dieser Säure musste wegen Mangel an Material verzichtet werden.

Die Dicarbonsäure, Schmp. 192—194°, und die Monocarbonsäuren, Schmp. 75—77° und Schmp. 26—30°, gehören, wie sich aus Obigem ergiebt, zu den Derivaten des *cis-cis*-Dimethylcyclopentans.

Aus der Estersäure Schmp. 81.5° $C_5H_6(CH_3)_2<^{COOH}_{COO.C_2H_5}$ wurde ebenfalls durch Erhitzen im Oelbade auf 150—190° Kohlendioxyd abgespalten. Es resultirte hierbei natürlich ein

2.5-Dimethylcyclopentan-1-carbonsäureester, $C_5H_7(CH_3)_2COO.C_2H_5$, der eine wasserklare Flüssigkeit, Sdp. 187—188°, D. 0.920 (S), von campher-menthol-artigem Geruch darstellte.

0.2198 g Sbst.: 0.5680 g CO_2, 0.2089 g H_2O (P).

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70.53, H 10.66.
Gef. » 70.48, » 10.63.

Die Verseifung des Esters ergab als durchaus einheitliches Product die Monocarbonsäure, Schmp. 75—77°, die auch aus der Dicarbonsäure, Schmp. 192—194°, erhalten worden war.

Mithin ist die Estersäure, Schmp. 81.5, ein *cis-cis*-Derivat.

War durch diese Abspaltungsreactionen die Zugehörigkeit der erhaltenen Säuren zu den *cis-trans*- oder zu den *cis-cis*-2.5-Dimethylcyclopentanderivaten aufgeklärt, so war es weiterhin von Interesse, die zu den Säuren gehörigen Ester durch Veresterung der Säuren rein darzustellen.

Veresterung der Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°.

20 g Dicarbonsäure, in absolutem Alkohol gelöst, wurden 12 Stunden lang unter Einleiten von trocknem Salzsäuregas am Rückflusskühler erhitzt. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich ein helles Oel abschied. Zur Trennung des gebildeten Esters von unverändert gebliebener Dicarbonsäure oder von durch unvollständige Veresterung gebildeter Estersäure wurde die stark saure Lösung zunächst zur Entfernung des grössten Säureüberschusses mit Natronlauge und alsdann mit Natriumcarbonat bis zu schwach alkalischer Reaction versetzt.

Der gebildete Dicarbonsäureester, $C_5H_6(CH_3)_2(COO.C_2H_5)_2$, wurde durch Extraction der Flüssigkeit mit Aether, Trocknen und Verjagen desselben als Oel gewonnen und ging bei der Destillation im Vacuum unter 20 mm Druck fast ohne Vor- und Nach-Lauf bei 133° über. Er riecht gewürzartig und hat das spec. Gew. 1.022.

0.2952 g Sbst.: 0.6942 g CO_2, 0.2434 g H_2O (S).

$C_{13}H_{22}O_4$. Ber. C 64.42, H 9.15.
Gef. » 64.13, » 9.22.

Bei der Verseifung mit 15-procentiger alkoholischer Kalilauge liefert der Ester Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°, ohne jedes Nebenproduct. Die wässrige alkalische Lösung, aus welcher der Ester durch Aether entfernt war, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich etwas Oel ausschied, und dann ausgeäthert. Nach dem Trocknen und

Verjagen des Aethers hinterblieb ein bald krystallinisch erstarrendes Oel, das sich durch Behandeln mit leicht siedendem Petroläther in 2 Säuren trennen liess:

1. geringe Mengen unveränderter Dicarbonsäure als petrolätherunlöslich und

2. eine Estersäure, Schmp. 54°, $C_3H_6(CH_3)_2<\begin{matrix}COOH\\COO.C_2H_5\end{matrix}$,

welche, da aus *cis-trans*-Dicarbonsäure durch unvollständige Veresterung entstanden, als *cis-trans*-2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-dicarbonsäuremonoäthylester anzusprechen ist.

In ihren Eigenschaften ist sie der Estersäure, Schmp. 81.5°, ausserordentlich ähnlich; in Petroläther ist sie noch leichter löslich als die isomere Estersäure, ebenso in Wasser, von dem sie ca. 500 Theile zu ihrer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur bedarf.

0.2744 g Sbst.: 0.6169 g CO_2, 0.2074 g H_2O (S).

$C_{11}H_{18}O_4$. Ber. C 61.64, H 8.47.
Gef. » 61.31, » 8.46.

0.0503 g Silbersalz: 0.0169 g Ag (S).

$C_{11}H_{17}O_4Ag$. Ber. Ag 33.62. Gef. Ag 33.60.

Beim Erhitzen auf 150—180° spaltete auch diese Estersäure Kohlendioxyd ab und lieferte einen

cis-trans-2.5-Dimethylcyclopentan-1-carbonsäureester,
Sdp. 190°, $C_5H_7(CH_3)_2COO.C_2H_5$.

Der Ester unterscheidet sich von dem isomeren, aus der Estersäure, Schmp. 81°, erhaltenen Ester ausser durch seinen etwas höheren Siedepunkt, durch ein etwas höheres spec. Gew.: 0.926 und seinen rein mentholartigen Geruch.

0.2330 g Sbst.: 0.6026 g CO_2, 0.2224 g H_2O (S).

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70.53, H 10.66.
Gef. » 70.53, » 10.68.

Bei der Verseifung lieferte der Ester, wie zu erwarten, die Monocarbonsäure, Schmp. 49—50°, die auch direct aus der *cis-trans*-Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°, durch Kohlendioxydabspaltung als einziges Reactionsproduct erhalten worden war.

Bei dem im Vorstehenden erwähnten Veresterungsversuch wurden nach 12-stündigem Erhitzen unter Salzsäuregas-Einleiten aus 20 g Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°, gewonnen:

7 g Dicarbonsäureester, 11.5 g Estersäure und 1 g unveränderte Dicarbonsäure. Bei einer weiteren, 30 Stunden fortgesetzten Veresterung erhielt man aus 15 g Dicarbonsäure 11.7 g Dicarbonsäureester und 6.5 g Estersäure, während 0.5 g Dicarbonsäure unverändert zurückgewonnen wurden.

Veresterung der Estersäure, Schmp. 81.5°.

Die dem eben besprochenen *cis-trans*-2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-dicarbonsäureester entsprechende *cis-cis*-Modification wurde erhalten durch vollständige Veresterung der zur *cis-cis*-Kategorie gehörigen Estersäure, Schmp. 81.5°. Die Veresterung wurde in derselben Weise vorgenommen wie die der Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°. Nach achtstündiger Veresterung erhielt man aus 9.6 g Estersäure, Schmp. 81.5°, 10 g Dicarbonsäureester, während 0.5 g unveränderte Estersäure wiedergewonnen wurden. Nach zweimaliger Destillation siedete der erhaltene

cis-cis-2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-dicarbonsäurediäthylester, $C_5H_6(CH_3)_2(COO.C_2H_5)_2$,

bei 20 mm Quecksilberdruck bei 138°. Der Siedepunkt liegt also nur 5° höher als der der *cis-trans*-Modification.

Der Ester bildet ein farbloses Oel von gewürzartigem Geruch, spec. Gew. 1.019.

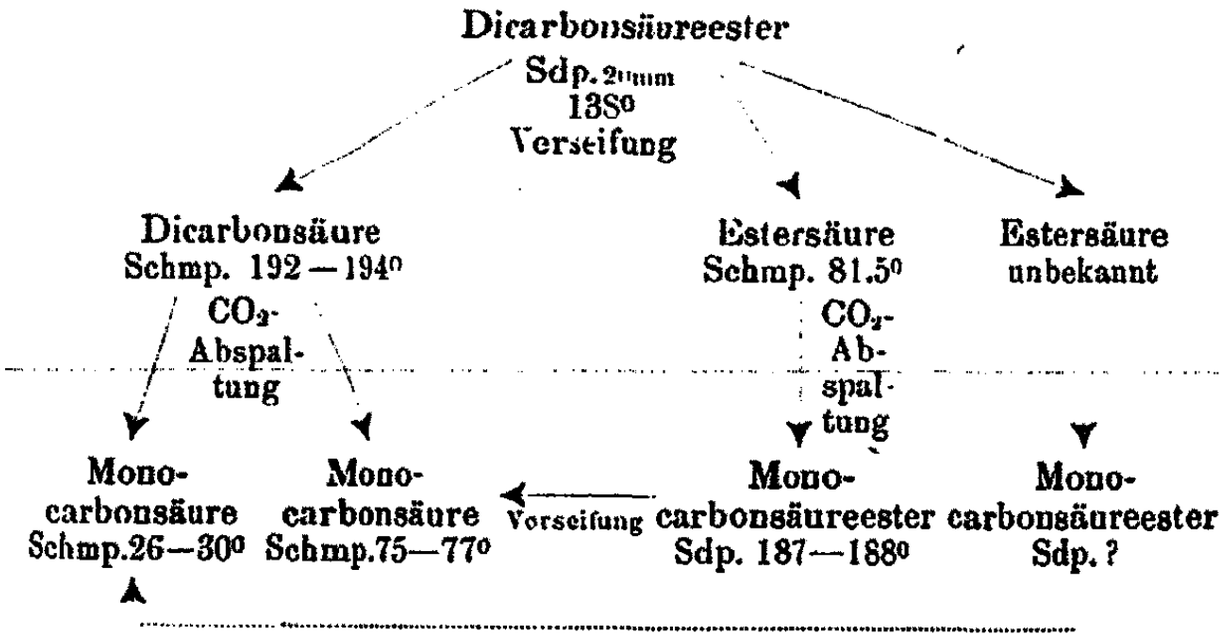
0.3162 g Sbst.: 0.7470 g CO_2, 0.2597 g H_2O (S).

$C_{13}H_{22}O_4$. Ber. C 64.42, H 9.15.
Gef. » 64.43, » 9.19.

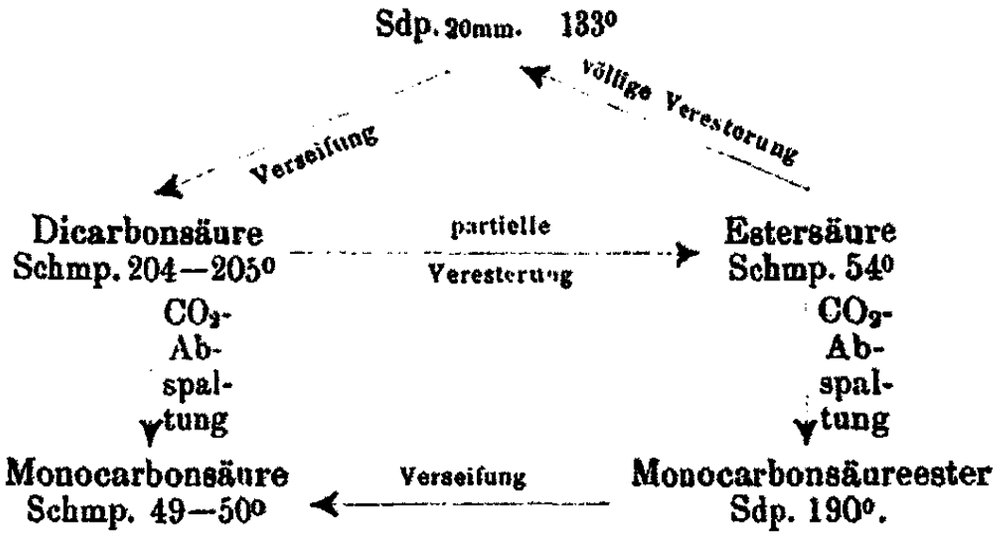
Bei der Verseifung lieferte dieser Ester, ausser sehr geringen Mengen nadelförmiger Dicarbonsäure, Schmp. 192—194°, in weit überwiegender Menge Estersäure, Schmp. 81.5°, der aber noch geringe Mengen leichter löslicher und mit Wasserdämpfen leichter flüchtiger Säuren von niedrigerem Schmelzpunkt beigemengt waren, deren nähere Untersuchung sich wegen zu geringer Ausbeute nicht ausführen liess.

Uebersichtlich lassen sich die Resultate vorstehender Arbeit in nachstehender Tabelle darstellen.

I. *Cis-cis*-2.5-Dimethylcyclopentanderivate.



II. *Cis-trans*-2.5-Dimethylcyclopentanderivate.



II. Theil: Trennung des Dibromhexans, Sdp.20mm 99—100°, in zwei Isomere und Condensation derselben mit Dinatriummalonsäureester.

[Von Otto Mohr.]

Das gleichzeitige Auftreten von *cis-cis*- und *cis-trans*-Derivaten des Dimethylcyclopentans in den Verseifungsproducten des aus Dibromhexan und Dinatriummalonsäureester erhaltenen Esters war, wie im theoretischen Theil gezeigt wurde, nur möglich, wenn das zur Condensation verwendete 2.5-Dibromhexan ein Gemisch von der Mesoweinsäure analog constituirtem Meso-2.5-Dibromhexan und von dem der Traubensäure entsprechenden racemischen Gemisch der optisch-activen 2.5-Dibromhexane war.

Da Demjanoff [1]) sein krystallinisches 2.5-Dibromhexan, Schmp. 38—39°, aus dem Anlagerungsproduct von Bromwasserstoff an Diallyl erhalten hatte, so wurde zunächst 2.5-Dibromhexan sowohl aus Diallyl wie aus Butallylmethylcarbinol dargestellt.

Das Diallyl wurde als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, Sdp. 59—60°, durch länger dauernde Einwirkung von überschüssigem Natrium auf Allyljodür erhalten; die Anlagerung von Bromwasserstoff geschah nach Wolfrum [2]) in ätherischer Bromwasserstofflösung. Nach dem Waschen mit natriumcarbonathaltigem Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium wurde das Anlagerungsproduct im Vacuum fractionirt. Die Hauptmenge ging bei 20 mm Druck zwischen 95—105° über, nach mehrmaligem Fractioniren glatt bei 99—100°. Die höher siedenden Fractionen bestehen, wie Wolfrum [2]) nachgewiesen hat, aus 1.5- und 1.6-Dibromhexan.

---

[1]) Chem. Centralblatt 1890. 521. Chem.-Zeit. 1890, 145.

[2]) Inaugural-Dissert., Leipzig 1890.

Die Darstellung des 2.5-Dibromhexans aus Butallylmethylcarbinol geschah nach der von Peters und Schramm benutzten Methode von M. Schramm[1]).

Beide 2.5-Dibromhexane, sowohl das aus Diallyl wie das aus Butallylmethylcarbinol, erwiesen sich bei allen weiteren Versuchen als vollkommen identisch.

Bei der Abkühlung einer Probe des Dibromürs durch ein Gemisch von festem Kohlendioxyd und Aether schieden beide Dibromhexane reichliche Mengen Krystalle aus, die auch nicht völlig wieder in Lösung gingen, als die Dibromüre wieder Zimmertemperatur angenommen hatten. Auf 0° abgekühltes, ölförmiges Dibromhexan liess nach dem Impfen mit einer Spur der festen Modification reichliche Mengen Krystalle fallen, worauf das abfiltrirte, auf —18° abgekühlte Oel nach dem Impfen weitere Mengen der festen Modification lieferte. Schliesslich wurde das restirende, flüssige Dibromhexan mit Aether und festem Kohlendioxyd abgekühlt und das ausgeschiedene, feste Dibromür von dem flüssig gebliebenen Antheil durch Centrifugiren getrennt.

Auf die Weise wurden aus den Dibromhexanen nach beiden Darstellungsmethoden eine feste und eine flüssige Modification zu ungefähr gleichen Theilen isolirt.

Das feste 2.5-Dibromhexan, $CH_3.\overset{H}{\underset{Br}{C}}.CH_2.CH_2.\overset{H}{\underset{Br}{C}}.CH_3$, wurde nach mehrfachem Umkrystallisiren aus 90-procentigem Alkohol in ausgezeichnet ausgebildeten Krystallen, Schmp. 38.2° und Sdp. $_{16-17\ mm}$ 98—99°, erhalten. Bisweilen erreichten die Krystalle sehr beträchtliche Grösse (1—2 cm Kantenlänge); sie gehören dem monoklinen System an und bilden rhomboëderähnliche Formen mit Basiswinkeln, die sich sehr einem rechten nähern. Die Härte beträgt 1.5. Da das Dibromür bereits bei gewöhnlicher Temperatur etwas sublimirt, so erscheinen die Krystallflächen angeätzt. In organischen Lösungsmitteln, wie Aether, Aceton, Aethylacetat, Chloroform, Petroläther, ist es ausserordentlich leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol und Eisessig.

Die flüssige Modification, $CH_3.\overset{H}{\underset{Br}{C}}.CH_2.CH_2.\overset{Br}{\underset{H}{C}}.CH_3$, stellt ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, Sdp. $_{13-14\ mm}$ 94°, dar, das auch in einer Kältemischung von Aether und festem Kohlendioxyd nicht erstarrt. Bei längerem Aufbewahren färbt es sich schwach gelb.

Der Geruch beider Modificationen ist derselbe; er ist kräftig gewürzhaft, gleichzeitig an Orangen und Pfefferminze erinnernd.

[1]) Inaugural-Dissert., Leipzig 1889.

Einen nicht unbeträchtlichen Unterschied zeigen die Dichten beider Modificationen:

flüssiges Dibromhexan $D_{11.9^\circ}$ 1.5822, D_{56° 1.5256 — festes Dibromhexan (geschmolzen) D_{56° 1.5315.

0.2091 g Dibromhexan, Schmp. 38.2°: 0.3222 g AgBr. — 0.1935 g flüssiges Dibromhexan: 0.2975 g AgBr.

$C_6H_{12}Br_2$. Ber. Br 65.54. Gef. Br 65.57, 65.43.

Condensation des 2.5-Dibromhexans, Schmp. 38.2°, mit Dinatriummalonsäureester.

Die Condensation wurde in der von Peters und Schramm angegebenen Weise vorgenommen, das Condensationsproduct lieferte beim Fractioniren bei 14 mm Druck den gewünschten Ester in der bei 130—135° siedenden Hauptfraction.

Die Verseifung dieser Fraction mit 20-procentiger, alkoholischer Kalilösung lieferte fast ausschliesslich in Petroläther lösliche Säuren, die nach Schramm durch sehr häufig wiederholte fractionirte Wasserdampfdestillation getrennt wurden in

1. *cis-cis*-2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-dicarbonsäuremonoäthylester, Schmp. 81.5°, $C_5H_8(CH_3)_2{<}^{COOH}_{COOC_2H_5}$ und

2. die von dieser Estersäure derivirende *cis-cis*-2.5-Dimethylcyclopentan-1-carbonsäure, Schmp. 75—77°, $C_5H_7(CH_3)_2COOH$.

In weit überwiegender Menge war Estersäure gebildet worden, die sich leicht in grösseren Mengen analysenrein erhalten liess:

0.0927 g Silbersalz: 0.0312 g Ag.

$C_{11}H_{17}O_4Ag$. Ber. Ag 33.62. Gef. Ag 33.66.

In analysenreinem Zustand liess sich die Monocarbonsäure nicht gewinnen, da sie in zu geringer Menge entstanden war; wohl aber zeigten die ersten Säurefractionen unter der Lupe, neben den rhombischen Tafeln der Estersäure, reichliche Mengen der sechseckigen Tafeln der Monocarbonsäure, und eine Silberbestimmung aus dem Silbersalz einer solchen Fraction ergab einen Silbergehalt, der einem Gemisch von 11—12 pCt. Monocarbonsäure und 89—88 pCt. Estersäure entspricht:

0.0469 g Silbersalz: 0.0163 g Ag.

$C_{11}H_{17}O_4Ag$. Ber. Ag 33.62. Gef. Ag 34.76.

$C_8H_{13}O_2Ag$. » » 43.34.

Um aber die Zugehörigkeit dieser Monocarbonsäure zur Estersäure, Schmp. 81.5°, nochmals zu constatiren, erhitzte man 1 g Estersäure im Reagensrohr auf 150—190°, verseifte den erhaltenen Ester mit alkoholischer Kalilauge und krystallisirte die gebildete Säure aus Petroläther um. Es resultirte als durchaus einheitliches Product die Monocarbonsäure, Schmp. 75—77°.

0.0849 g Silbersalz: 0.0370 g Ag.

$C_8H_{13}O_2Ag$. Ber. Ag 43.34. Gef. Ag 43.58.

Der in Petroläther unlösliche Antheil erwies sich beim Umkrystallisiren aus Wasser nach Krystallform und Schmelzpunkt als nadelförmige

cis-cis-2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-dicarbonsäure, Schmp. 192—194°, $C_5H_6(CH_3)_2(COOH)_2$,

der sich allerdings in den letzten Krystallfractionen einzelne in der Form der *cis-trans*-Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°, krystallisirende Körnchen zugesellten, die, herausgelesen, auch einen etwas höheren Schmelzpunkt zeigten als die Nadeln.

Eine Erklärung für das wenn auch nur minimale Auftreten dieser zur *cis-trans*-Kategorie gehörigen Säure darf wohl darin gesucht werden, dass bei dem zur Condensation mit Dinatriummalonsäureester nöthigen mehrstündigen Erhitzen das feste Dibrombexan, Schmp. 38.2°, zu einem sehr geringen Antheil in sein flüssiges Isomeres umgelagert worden ist.

Condensation des flüssigen 2.5-Dibromhexans mit Dinatriummalonsäureester.

Die Condensation lieferte einen bei 12 mm Druck zwischen 120—130° übergehenden Ester (Hauptsiedepunkt 126—128°), der durch Verseifen in ein Säuregemisch übergeführt wurde, das nur ca. 4—5 pCt. seines Gewichts an Petroläther Lösliches abgab.

Dieser lösliche Antheil erwies sich nach Krystallform und Schmelzpunkt als Estersäure, Schmp. 81.5°.

Der in Petroläther unlösliche Antheil wurde aus Wasser umkrystallisirt und bestand fast ausschliesslich aus

cis-trans-2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-dicarbonsäure, Schmp. 204—205°, $C_5H_6(CH_3)_2(COOH)_2$.

0.0837 g Silbersalz: 0.0452 g Ag.

$C_9H_{12}O_4Ag_2$. Ber. Ag 53.97. Gef. Ag 54.00.

Nur in den letzten Fractionen der Umkrystallisation aus Wasser fanden sich unter der Lupe vereinzelte Nädelchen der *cis-cis*-Dicarbonsäure, Schmp. 192—194°.

Das Auftreten der zur *cis-cis*-Kategorie gehörigen Estersäure, Schmp. 81.5°, und der Dicarbonsäure, Schmp. 192—194°, darf hier nicht überraschen. Bei der ausserordentlichen Löslichkeit des festen 2.5-Dibromhexans in der flüssigen Modification ist mit Sicherheit anzunehmen, dass trotz sorgfältigen Ausfrierens doch die flüssige Modification noch geringe Mengen der festen in Lösung behalten hat, die dann das Auftreten der beiden *cis-cis*-Säuren auch ohne Annahme einer partiellen Umlagerung erklären würden.

398. A. Werner: Ueber Acetylacetonverbindungen des Platins.

(Eingegangen am 19. Juli 1901).

Das Acetylaceton hat die Fähigkeit, Metallderivate zu bilden, die sich durch grosse Beständigkeit auszeichnen. Die Bildung von Kupfer- und Eisen-Salzen ist darum nicht besonders bemerkenswerth, weil auch andere organische Verbindungen, die dem Acetylaceton constitutionell nahe stehen, diese Eigenschaft zeigen. Dagegen sind die Acetylacetonate des Aluminiums, des dreiwerthigen Chroms, des dreiwerthigen Mangans, des dreiwerthigen Kobalts und des vierwerthigen Thors, die von Combes und Urbain und Debierre untersucht worden sind, Verbindungen, deren Eigenschaften auffallen müssen. Alle diese Salze zeichnen sich dadurch aus, dass sie in Wasser zwar unlöslich sind, von organischen Lösungsmitteln (Benzol, Chloroform u. s. w.) aber leicht aufgenommen werden. Einzelne derselben sind auch unzersetzt flüchtig. Combes hat vom Aluminiumacetylacetonat die Dampfdichte bestimmt; das violette Chromsalz $Cr[CH(CO.CH_3)_2]_3$ siedet bei 340° und giebt einen grünen Dampf.

Von den Platinelementen sind ähnliche Verbindungen bis jetzt nicht erhalten worden. Die Auffindung derselben konnte einiges Interesse beanspruchen, denn die zu erwartenden Verbindungen mussten sich infolge der muthmasslichen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zu Bestimmungen verwenden lassen, für die sich die gewöhnlichen Salze nicht eignen. Ich habe deshalb versucht, Acetylacetonate vom Platin und Palladium darzustellen.

Der Versuch hat gelehrt, dass es eine ganze Reihe solcher Acetylacetonderivate der Platinelemente giebt; im Folgenden werden diejenigen beschrieben, die vom Kaliumplatinchlorür, K_2PtCl_4, aus gewonnen worden sind.

Schüttelt man eine wässrige Lösung von Kaliumplatinchlorür mit Acetylaceton, so ist keine Einwirkung zu bemerken; eine solche tritt jedoch ein, wenn dem Gemisch alkalische Laugen zugesetzt werden. Die sich bildenden Reactionsproducte sind verschieden je nach den eingehaltenen Versuchsbedingungen. Trotzdem diese nur wenig variirt worden sind, so konnten doch vier verschiedene Verbindungstypen erhalten werden. Dieselben entstehen unter den im Folgenden beschriebenen Bedingungen:

1) Eine siedende Lösung von Kaliumplatinchlorür wird mit Acetylaceton und Kalilauge versetzt. Nach kurzer Zeit scheiden sich orange gefärbte, dünne Platten ab, die auf 1 Atom Platin einen Acetylacetonrest, 2 Atome Chlor und 1 Atom Kalium enthalten; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel: $PtCl_2K.HC(CO.CH_3)_2$. Aus der Mutterlauge dieser Verbindung scheidet sich in canariengelben

derben Krystallen ein Salz aus, in dessen Molekül ein Platinatom, ein Atom Chlor, zwei Acetylacetonreste und ein Atom Kalium enthalten sind, das also empirisch folgendermaassen geschrieben werden kann: $PtClK.2CH(CO.CH_3)_2$.

2) Kaliumplatinchlorürlösung wird mit Kalilauge versetzt und so lange erwärmt, bis die Farbe braungelb geworden ist. Hierauf setzt man Acetylaceton zu und erwärmt bis zur Abscheidung eines unlöslichen gelben Niederschlages. Die so gebildete platinhaltige Substanz ist in Benzol, Chloroform und anderen organischen Lösungsmitteln löslich; sie ist chlorfrei, und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $Pt[CH(CO.CH_3)_2]_2$.

3) Ein warmes Gemisch von Kaliumplatinchlorürlösung und Acetylaceton wird mit Natronlauge versetzt; es scheiden sich bald nadelige, orange gefärbte Krystalle ab, denen die Formel zukommt: $PtCl_2\,Na_2[CH(CO.CH_3)_2]_2$.

Nach Feststellung der empirischen Zusammensetzung wenden wir uns der Aufgabe zu, einen Einblick in die Constitution dieser merkwürdigen Substanzen zu erhalten.

Für die constitutionelle Auffassung derselben kommen im Wesentlichen zwei Möglichkeiten in Betracht. Entweder liegen Additionsproducte von Acetylacetonalkali an Platinchlorür, oder aber Additionsproducte von Chloralkalien an Platinacetylaceton vor. Die letztere Möglichkeit scheint keine grosse Wahrscheinlichkeit zu haben, denn das im Folgenden charakterisirte Platinacetylacetonat addirt keine Chloralkalien; es ist sogar so beständig, dass es von Mineralsäuren in alkoholischer Lösung kaum angegriffen wird. Aber auch bei Ausschluss dieser Möglichkeit bleiben noch zahlreiche Formeln zu berücksichtigen, die einzeln aufzuzählen unnöthig erscheint, da aus den zu besprechenden experimentellen Thatsachen sich die richtigen mit Sicherheit ableiten lassen.

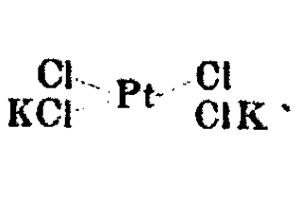
Bekanntlich sind die Alkalisalze des Acetylacetons als Derivate der Enolform des Acetylacetons aufzufassen, welche Enolform mit Eisenchlorid typische Färbung unter Salzbildung zeigt. Nach der Zusammensetzung der Verbindungen kann molekular angelagertes Acetylaceton nicht vorhanden sein, und Acetylaceton in salzartiger Bindung mit Platin reagirt nicht mit Eisenchlorid, wie sich aus dem Verhalten des Platinacetylacetonats ergiebt. Auf Grund dieser Vorkenntnisse wird die Eisenchloridreaction ein wichtiges Mittel zur Constitutionsbestimmung abgeben können. Unsere Platinacetylacetonverbindungen zeigen in der That einen charakteristischen Unterschied im Verhalten gegenüber Eisenchlorid.

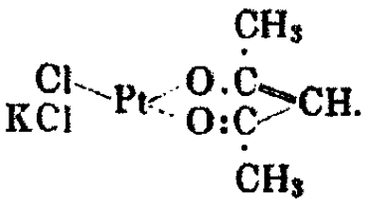
1) $\left(PtCl_2K.CH{<}\begin{matrix}CO.CH_3\\CO.CH_3\end{matrix}\right)$ wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

2) $PtClK\left(CH<\begin{matrix}CO.CH_3\\CO.CH_3\end{matrix}\right)_2$ giebt in concentrirter Lösung mit Eisenchlorid eine Fällung, die sich in mehr Wasser mit braunrother Farbe auflöst.

3) $PtCl_2Na_2\left(CH<\begin{matrix}CO.CH_3\\CO.CH_3\end{matrix}\right)_2$ giebt mit Eisenchlorid eine intensive dunkel kirschrothe Färbung.

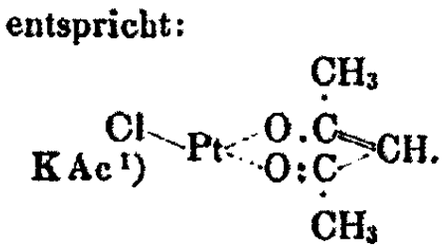
Hieraus lässt sich schliessen, dass die erste Verbindung das Alkali nicht an Acetylaceton gebunden enthält, sondern an Chlor; sie ist somit aufzufassen als ein Kaliumplatinchlorür, in welchem durch den Acetylacetonrest ein Chloratom und ein Chlorkalium ersetzt worden sind, wie folgende Formeln zeigen:





Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das zweite Sauerstoffatom des Acetylacetons in coordinirter Bindung mit Platin sich befindet.

In Anlehnung an diese Formel der ersten Verbindung ist diejenige der zweiten leicht ableitbar. Ersetzt man nämlich das Chlorkaliummolekül durch ein Molekül Kaliumacetylacetonat, so gelangt man zu einer Constitutionsformel, die der empirischen Formel der zweiten Verbindung entspricht:



Die beiden aufgestellten Constitutionsformeln erklären die Verschiedenheiten in den Eigenschaften der beiden Verbindungen in einfacher Weise. — Die orange Farbe des ersten Kaliumsalzes, im Gegensatz zur canariengelben des zweiten, weist auf die näheren Beziehungen hin, die zwischen der ersten Verbindung und Kaliumplatinchlorür und der letzten und Platinacetylacetonat bestehen. Dem Mangel einer Eisenchloridfärbung beim ersten und dem Auftreten derselben beim zweiten Salz tragen die Formeln durch die verschiedene Bindung des Kaliums Rechnung.

Noch ein weiterer Unterschied in den Eigenschaften lässt sich durch obige Formeln leicht erklären. Die wässrige Lösung der ersten Verbindung bleibt auf Zusatz von Mineralsäure vollkommen klar, ähnelt hierin also derjenigen des Kaliumplatinchlorürs, diejenige der zweiten Verbindung hingegen scheidet die zugehörige Wasserstoffver-

[1]) Ac bedeutet $(CH_3.CO.\dot{C}H.CO.CH_3)^I$.

bindung als schwer löslichen Niederschlag ab. Die Verbindung $\begin{matrix}Cl\\H.Ac\end{matrix}\!\!>\!Pt.Ac$ kann durch Alkalien in die verschiedenen Alkalisalze übergeführt werden.

Endlich kann noch als Beweis für die verschiedene Bindungsart der Kaliumatome in den beiden Verbindungen das Verhalten gegen Methylsulfat ins Feld geführt werden. Während die erste Verbindung hierdurch nicht verändert wird, scheidet die zweite ein gelbes platinhaltiges Oel ab, das wahrscheinlich der Methyläther ist.

Von der freien Säure $\begin{matrix}Cl\\H.Ac\end{matrix}\!\!>\!Pt.Ac$ ist noch zu erwähnen, dass sie bei der Abscheidung aus den Salzen in zwei Formen auftritt. Die eine ist in reinem Wasser leichter löslich, wird aber durch Salzsäurezusatz wieder ausgefällt, während die zweite, viel weniger lösliche, durch Salzsäure nicht ausgefällt wird. Dieses Verhalten scheint darauf hinzudeuten, dass die erste Modification die Enolform und die zweite die Ketoform ist; die Fällbarkeit der Enolform durch Salzsäure wird wahrscheinlich durch die Zurückdrängung der Dissociation, infolge der Vermehrung der Wasserstoffionen, bedingt. Lässt man das Gemisch der beiden Säureformen einige Stunden stehen, so findet sich keine Enolform mehr vor; es hat sich dann Alles in die schwer lösliche Form umgewandelt.

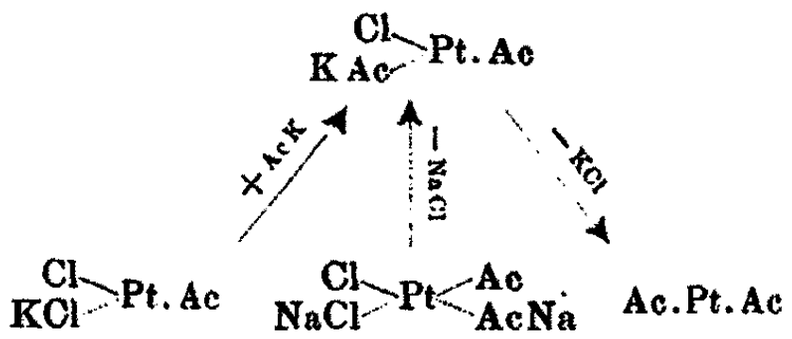
In welcher Beziehung zu den eben besprochenen Verbindungen steht nun das bei Gegenwart von Natronlauge entstehende Natriumsalz? Dass wenigstens ein Natriumatom an Acetylaceton gebunden ist, ergiebt sich aus der intensiven Eisenchloridfärbung. Dass dagegen nicht beide Natriumatome an Acetylaceton gebunden sind, ist daraus zu schliessen, dass aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure die zugehörige Säure nicht abgeschieden wird. Der maassgebendste Aufschluss über die Constitution ergiebt sich jedoch aus folgendem Verhalten. Erhitzt man die wässrige Lösung des Natriumsalzes, so färbt sie sich bald dunkel. Sobald dies eingetreten ist, kühlt man ab und salzt die gebildete neue Verbindung mit Kochsalz aus. Das entstandene Product kann aus siedendem Chloroform umkrystallisirt werden. Es ist identisch mit dem Natriumsalz der Säure, von der sich das canariengelbe Kaliumsalz ableitet. Der Vorgang, der sich abgespielt hat, ist somit der folgende:

$$\begin{matrix}Cl\\NaCl\end{matrix}\!\!>\!Pt\!<\!\begin{matrix}Ac\\AcNa\end{matrix} = NaCl + ClPt\!<\!\begin{matrix}Ac\\AcNa'\end{matrix}$$

d. h. es ist Chlornatrium ausgetreten. Die einfachste Erklärung für diesen leichten Austritt von Chlornatrium erhält man durch die Annahme, dass das eine Natriumatom an Chlor gebunden ist, womit auch wieder die intensiv orange Farbe der Verbindung in bester Uebereinstimmung steht.

Die Constitutionsformel, die dem Verhalten des Natriumsalzes am besten entspricht, ist somit:

Folgende Uebersicht giebt ein Bild der gewonnenen Verbindungen und ihrer wahrscheinlichen genetischen Beziehungen.



Experimenteller Theil.

Zu einer zum Sieden erhitzten Lösung von 5 g K_2PtCl_4 in 15 ccm Wasser werden 10 ccm Acetylaceton und 5 ccm Kalilauge (1 : 3) hinzugefügt und durch kräftiges Schütteln vermischt; der grösste Theil des Acetylacetons sammelt sich als Oel auf der Oberfläche der Flüssigkeit an. Nach 10[1]) Minuten giebt man noch 10 ccm Kalilauge hinzu, worauf beim Durchschütteln die Acetylacetonschicht verschwindet. Die Flüssigkeit beginnt nach kurzer Zeit, sich zu trüben und orangegelbe Krystalle abzuscheiden. Da sich diesen nach mehrstündigem Stehen canariengelb gefärbte Krystalle beimischen, so müssen sie abgetrennt werden, so lange sie noch in reinem Zustande vorliegen. Man wäscht sie mit Alkohol und Aether.

Die Menge der hellgelben (canariengelben) Krystalle vermehrt sich bei längerem Stehen immer mehr; nach ca. 24 Stunden werden sie abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Versetzt man die Mutterlauge, unter Vermeidung von Erwärmung, mit Salzsäure, so scheidet sich ein gelbes, ziemlich amorphes Product ab, das im Gegensatz zu den beiden vorher entstandenen Salzen in Wasser schwer löslich ist, sich dagegen in Benzol, Chloroform, weniger gut in Alkohol und Aether löst. Wird die Zugabe von Salzsäure ohne Rücksicht auf Temperaturerhöhung durchgeführt, so färbt sich die Flüssigkeit roth, und neben geringen Mengen der gelben Substanz scheidet sich K_2PtCl_4 ab.

[1]) In einem Falle wurde die Bildung des später zu beschreibenden graugelben $Pt<^{Ac}_{Ac}$ beobachtet; die Bedingungen, unter denen es auf diese Weise entsteht, wurden jedoch nicht genauer festgestellt.

1. Orangegelbes Salz, $\begin{matrix}Cl\\KCl\end{matrix}\!\!>\!Pt.Ac.$

Die Krystalle dieses Salzes bilden im durchfallenden Lichte bernsteingelbe Tafeln von monoklinem Typus. Die einzelnen Krystallindividuen sind scharf und charakteristisch ausgebildet; manchmal sind mehrere Tafeln zusammengewachsen, und in der Mitte sitzen drusenartige Gebilde kleinerer, weniger gut ausgebildeter Krystalle. Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, in organischen Lösungsmitteln dagegen ganz unlöslich. Die wässrige Lösung wird durch Salzsäure nicht gefällt, aber sowohl durch Chlorkalium als auch durch Kalilauge, wobei das unveränderte Salz zurückgewonnen wird. Durch Umfällen mit Chlorkalium kann man das Salz reinigen. Die wässrige Lösung nimmt Brom auf unter Bildung eines wasserlöslichen Salzes (wahrscheinlich des 4-werthigen Platins), das mit Chlorkalium aus der wässrigen Lösung als orangeroth gefärbtes Pulver ausgefällt wird.

Mit Eisenchlorid zeigt das Salz keine Rothfärbung. Mit Metallsalzen, wie Kupfer-, Nickel- und Kobalt-Sulfat entstehen keine Fällungen.

0.2823 g Sbst.: 0.1502 g CO_2, 0.0433 g H_2O. — 0.2037 g Sbst.: 0.1423 g ($Pt + K_2SO_4$), 0.0971 g Pt. — 0.1803 g Sbst. beim Schmelzen mit Soda: 0.1266 g AgCl.

$C_5H_7O_2Cl_2PtK$. Ber. C 14.80, H 1.73, Cl 17.80, Pt 48.26, K 9.65.
Gef. » 14.51, » 1.71, » 17.37, » 47.66, » 9.87.

2. Hellgelbes Salz, $\begin{matrix}Cl\\K.Ac\end{matrix}\!\!>\!Pt.Ac.$

Dieses Salz erhält man bei der beschriebenen Darstellung in derben Krystallen, deren Gestalt nicht besonders deutlich ausgeprägt ist; sie sind sehr spröde, und beim Zerpressen entstehen Spaltungsstücke mit deutlicher Streifung und ebenem Bruch. Man beobachtet manchmal auch Krystalle, die gestreckte dünne Platten darstellen.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, in organischen Lösungsmitteln unlöslich und unterscheidet sich vom vorher beschriebenen dadurch, dass die wässrige Lösung auf Zusatz von Salzsäure einen gelben Niederschlag entstehen lässt. Dieser ist in Wasser schwer löslich, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und hat sich als identisch erwiesen mit dem aus der Mutterlauge des gelben Salzes durch Salzsäure gefällten Product III.

Methylirung des Salzes: Es wird in Wasser gelöst und die mit Kalihydrat stark alkalisch gemachte Lösung mit Methylsulfat geschüttelt. Nach Beendigung der Reaction hat sich ein schweres, gelbbraunes Oel abgeschieden, das platinhaltig ist. Es wird von der überstehenden Flüssigkeit abgetrennt, in etwas Alkohol aufgenommen und die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt. Nach längerem Stehen erstarrt das Oel zu kleinen gelben Kryställchen.

In concentrirter Lösung entsteht mit Eisenchlorid ein amorphes rehbraunes Eisensalz, das in Wasser mit rothbrauner Farbe löslich ist. In verdünnter Lösung entsteht eine braunrothe Färbung.

Mit Metallsalzen giebt das Kaliumsalz charakteristische Fällungen. Mit Kobaltnitrat entsteht ein hell fleischfarbiges, pulvriges Salz; mit Nickelsulfat langsam ein gelber Niederschlag, und mit Kupfersulfat eine grüngelbe Fällung.

0.3623 g Sbst.: 0.3349 g CO_2, 0.1000 g H_2O. — 0.1682 g Sbst: 0.1018 g Pt + K_2SO_4, wovon 0.0699 g Pt. — 0.1720 g Sbst. beim Schmelzen mit $NaCO_3$ etc.: 0.0521 g AgCl.

$C_{10}H_{14}O_4ClPtK$. Ber. C 25.66, H 2.99, Pt 41.71, K 8.37, Cl 7.60.
Gef. » 25.21, » 3.08, » 41.56, » 8.49, » 7.50.

3. Wasserstoffverbindung, $\begin{matrix} Cl \\ H.Ac \end{matrix}\!\!>\!Pt.Ac.$

Die Darstellung der Verbindung ist oben beschrieben worden; der gelbe Niederschlag ist amorph; auch unter dem Mikroskop erscheint er nicht krystallinisch.

Frisch gefälltes Product giebt bei der ersten Extraction mit Wasser eine hellgelb gefärbte Lösung, aus der auf Zusatz weniger Tropfen Salzsäure die unveränderte Verbindung in hellgelben Krystallschüppchen ausfällt. Die folgenden Auflösungsfractionen, ebenso die Lösungen des einige Zeit aufbewahrten Präparates, werden durch Salzsäure nicht mehr gefällt. Die Erklärung hierfür ist im theoretischen Theil gegeben worden.

In organischen Lösungsmitteln, wie Chloroform, Benzol, löst sich die Substanz leicht auf, weniger gut in Alkohol; in Aether ist sie fast unlöslich. In Alkali und Ammoniak löst sie sich reichlich; durch Salzsäure wird sie wieder ausgefällt, manchmal in Form seidenglänzender Krystallnädelchen.

0.1119 g Sbst.: 0.1137 g CO_2, 0.0446 g H_2O. — 0.1002 g Sbst.: 0.0457 g Pt. — 0.1213 g Sbst.: 0.0422 g AgCl.

$C_{10}H_{15}O_4PtCl$. Ber. C 27.89, H 3.49, Pt 45.40, Cl 8.26.
Gef. » 27.71, » 4.46, » 45.60, » 8.60.

4. Rubidiumsalz, $\begin{matrix} Cl \\ Rb.Ac \end{matrix}\!\!>\!Pt.Ac.$

Wird eine Lösung der freien Säure in Ammoniak mit Rubidiumchlorid versetzt, so scheidet sich das Rubidiumsalz in Form eines gelben Krystallpulvers aus. Da es in Wasser leicht löslich ist, so krystallisirt man es aus verdünntem Alkohol um, wobei es in langen Nadeln von goldgelber Farbe erhalten wird.

0.1302 g Sbst.: 0.0821 g Pt + Rb_2SO_4, wovon 0.0497 g Pt.

$C_{10}H_{14}O_4ClPtRb$. Ber. Pt 37.94, Rb 16.62.
Gef. » 38.17, » 15.93.

5. Natriumsalz, $\begin{matrix}Cl\\NaAc\end{matrix}\!\!>$Pt.Ac + 2aq + $CHCl_3$.

Wird das im Folgenden noch zu beschreibende Dinatriumsalz in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung stark erhitzt, so färbt sich Letztere immer dunkler und endlich fast schwarz. Man unterbricht die Zersetzung der Lösung, ehe sie bis zur Schwarzfärbung vorgeschritten ist, durch Abkühlen und Sättigen mit Kochsalz[1]). Es scheidet sich hierbei ein gelbes Salz ab, dem ein schwarzes, in Wasser leicht lösliches, harziges Product beigemischt ist. Beide werden von der Flüssigkeit abgetrennt, auf Thon getrocknet und dann mit heissem Chloroform extrahirt, bis das Chloroform nicht mehr gefärbt erscheint. Hierbei bleibt das schwarze Product fast vollständig als schwerlöslicher Rückstand zurück. Nach kurzem Stehen erstarren die Chloroformlösungen zu einem Krystallbrei, dem man durch Absaugen die dunkel gefärbte Chloroformlauge entzieht. Die Krystalle werden nochmals aus Chloroform umkrystallisirt und bilden dann seidenglänzende, grünlich-gelbe Nadeln, die büschelförmig vereinigt sind. Beim Aufbewahren im Vacuum verliert das Salz das adhärirende Chloroform und beim längeren Stehen an der Luft verwittert es. — Aus den Mutterlaugen scheidet sich beim Verdunsten noch etwas, durch einen braunen Körper stark verunreinigtes Salz aus.

Das reine Salz ist in Wasser sehr leicht mit gelber Farbe löslich. Die wässrige Lösung giebt mit wenig Salzsäure Abscheidung der freien Säure, mit den typischen Eigenschaften der aus den Lösungen der anderen Salze durch Säurezusatz gewonnenen Verbindung.

Das Natriumsalz enthält Krystallchloroform, wovon man sich am besten beim Uebergiessen mit etwas concentrirter Schwefelsäure überzeugt. Das Salz löst sich mit rother Farbe auf, indem gleichzeitig deutlicher Geruch nach Chloroform auftritt.

Die Analyse hat das Vorliegen eines chloroformhaltigen Salzes bestätigt, das Natriumsalz entspricht der Formel:

$$\begin{matrix}Cl\\NaAc\end{matrix}\!\!>Pt.Ac + 2\,H_2O + CHCl_3.$$

0.1386 g Sbst.: 0.0615 g Pt + $NaSO_4$, wovon 0.0450 g Pt. — 0.1408 g Sbst.: 0.1095 g CO_2, 0.0478 g H_2O.

$C_{10}H_{20}O_6Cl_4PtNa$. Ber. Pt 32.07, C 21.71, H 3.29, Na 3.78.
Gef. » 32.47, » 21.21, » 3.79, » 3.85.

[1]) In einem Falle, in welchem die erhitzte Lösung stark concentrirt worden war, oxydirte sich das durch Kochsalz abgeschiedene Product, nachdem es auf Thon trocken geworden war, unter starker Erhitzung, Rauchentwickelung und Funkensprühen. Es scheint in dem schwarzen Product eine sehr platinreiche, selbstentzündliche Verbindung vorzuliegen.

Eine Analyse der aus dem Natriumsalz dargestellten freien Säure zeigt, dass das Chloroform nicht zum complexen Säureradical gehört, denn die Zusammensetzung entspricht derjenigen der Säure aus dem Kaliumsalz.

0.2598 g Sbst.: 0.1182 g Pt. — 0.2283 g Sbst.: 0.0814 g AgCl.

$C_{10}H_{15}O_4Cl$. Ber. Pt 45.4 , Cl 8.26.
Gef. » 45.58, » 8.82.

6. Dinatriumsalz, $\begin{matrix} Cl \\ NaCl \end{matrix}\!\!>\!Pt\!<\!\begin{matrix} Ac \\ AcNa \end{matrix} + 5\,H_2O$.

Man löst 5 g Kaliumplatinchlorid in 15 ccm heissem Wasser auf und giebt 10 ccm Acetylaceton und hierauf 7 ccm Natronlauge (1:2) hinzu. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung eines goldgelben Salzes, dessen Menge sich in kurzer Zeit vermehrt. Will man dieses Salz in reinem Zustand isoliren, so muss man es von der Lauge trennen, bevor sich ein zweites, grünlich-gelbes, in Wasser schwer lösliches Salz abgeschieden hat. Die Krystalle sind von goldgelber Farbe und stellen langgestreckte, an den längeren Seitenkanten unregelmässig gezähnte Säulchen dar. Wird das Salz mit Alkohol und Aether gewaschen, so verlieren die Krystalle ihren Glanz, erhalten ihn aber auf Zusatz von wenig Wasser wieder. Im Exsiccator verwittert es und zerfällt zu einem gelben Pulver. In warmem Ammoniakwasser löst sich das Dinatriumsalz mit schwach gelber Farbe auf; aus der Lösung fällt Salzsäure ein gelblich-weisses Salz aus, das aus Wasser umkrystallisirbar ist. Durch Natronlauge kann das Salz aus der wässrigen Lösung anscheinend unverändert ausgesalzen werden. Wird das Salz in Wasser gelöst, so entsteht eine gelbe Lösung, die beim Erwärmen heller wird, und dann unter Dunkelwerden eine tiefergehende Zersetzung erleidet, wobei deutlicher Geruch nach Acetylaceton auftritt.

Die kalt bereitete, wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid sofort eine dunkelrothe Färbung, mit folgenden Metallsalzen schleimige Niederschläge:

Kupfersulfat: hell-olivengrün, Kobaltsulfat: hellbraun, Nickelsulfat: gelb.

0.1552 g Sbst.: 0.1095 g CO_2, 0.0702 g H_2O. — 0.1894 g Sbst.: 0.1034 g Pt + Na_2SO_4, wovon 0.0617 g Pt. — 0.1850 g Sbst.: 0.0903 g AgCl.

$C_{10}H_{24}O_9Cl_2PtNa_2$. Ber. C 20.0 , H 4.0 , Pt 32.5 , Na 7.66, Cl 11.83.
Gef. » 19.25, » 5.06, » 32.57, » 7.13, » 12.06.

7. Platinacetylacetonat, $\left(Pt\!<\!\begin{matrix} Ac \\ Ac \end{matrix}\right)$.

2 g Kaliumplatinchlorid werden in 15 ccm heissem Wasser gelöst, mit 6 ccm Kalilauge (1:3) vermischt und erwärmt, bis die Farbe der Flüssigkeit einen gelblichen Stich angenommen hat. Nun setzt man 4 g Acetylaceton hinzu, schüttelt mehrmals durch und erhitzt unter stetigem Schütteln. Bald beginnt die Abscheidung eines hell-

gelben, glänzenden Krystallpulvers, dessen Menge sich rasch vermehrt. Ist keine Zunahme des abgeschiedenen Salzes mehr zu bemerken, so lässt man abkühlen und saugt den krystallinischen Niederschlag ab. Die Mutterlauge liefert, wenn sie mit 2 ccm Kalilauge (1:3) versetzt, erwärmt und mit 2 g Acetylaceton vermischt wird, beim erneuten Erhitzen eine zweite Ausbeute der Verbindung. Mit der Mutterlauge wiederholt man das Verfahren so oft als sich noch von der Verbindung bildet, was in der Regel 4—5 Mal der Fall ist. Es bleibt dann eine stark nach Acetylaceton riechende, ölige Flüssigkeit zurück, aus der sich auf Zusatz von Salzsäure etwas $\overset{Ac}{Cl}>Pt.AcH$ ausscheidet. Das in den verschiedenen Operationen erhaltene Platinacetylacetonat wird mit Wasser gewaschen, auf der Thonplatte getrocknet und aus heissem Benzol, woraus es beim Erkalten in schönen, gelben Krystallen sich ausscheidet, umkrystallisirt.

Beim Stehen an der Luft, rascher aber im Vacuumexsiccator, verlieren die Krystalle ihren lebhaften Glanz und nehmen ein verwittertes Aussehen an; sie sind also wahrscheinlich benzolhaltig.

In frischem Zustande erscheinen sie unter dem Mikroskop in feuersteinähnlichen, vierkantigen Säulen, deren eine Endabgrenzung manchmal gut, deren zweite meist unscharf ausgebildet ist. Häufig sind die Flächen unregelmässig gerieft.

0.1271 g Sbst.: 0.0630 g Pt. — 0.1340 g Sbst.: 0.1478 g CO_2, 0.0519 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O_4Pt$. Ber. C 30.5 , H 3.58, Pt 49.62.
Gef. » 30.08, » 4.31, » 49.57.

Das Platinacetylacetonat eignet sich sehr gut zur Bestimmung der Molekulargrösse.

Chloroform g	Substanz	Siedepunkts-erhöhung	Molekular-gewicht	Berechnet
33.48	0.3295	0.089	402 9	393

Die Verbindungen des zweiwerthigen Platins sind somit monomolekular.

Hrn. Dr. Berl, der mich bei der vorliegenden Arbeit in sehr geschickter Weise unterstützt hat, spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitäts-Laboratorium, Juli 1901.

399. W. Cramer: Ueber α-disubstituirte Biguanide und Guanamine.

[Aus der chem. Abtheilung des pharmakol. Instituts der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Juli 1901.)

Von den α-disubstituirten Biguaniden sind bis jetzt zwei isomere Reihen bekannt; nach Emich's[1]) Bezeichnung: α- und β-disubstituirte Biguanide. Während bei den Letzteren die beiden Substituenten in eine endständige Amidogruppe eingetreten sind, haften bei den α-disubstituirten Biguaniden die Substituenten an einem endständigen Amid- und dem benachbarten Imid-Stickstoff. Der einzige, bisher bekannte Vertreter dieser Reihe ist das Nitrat des α-Diphenylbiguanids, welches von Bamberger[2]) dadurch erhalten wurde, dass er Phenylsenföl an Guanidincarbonat anlagerte und den entstandenen Guanylphenylthioharnstoff bei Gegenwart von Anilin mit Silbernitrat entschwefelte. Auf die Anregung von Hrn. Dr. W. Traube hin habe ich nun untersucht[3]), ob durch Einwirkung von disubstituirten Carbodiimiden auf Guanidin α-disubstituirte Biguanide entstehen.

Sowohl durch Anlagerung der freien disubstituirten Carbodiimide an Guanidin als auch durch Entschwefelung der betreffenden disubstituirten Thioharnstoffe bei Gegenwart von Guanidin wurden α-disubstituirte Biguanide als starke, einsäurige Basen erhalten. Die letztere Methode war die bequemere und ergab auch die besseren Ausbeuten.

Aus dem Sulfocarbanilid wurde eine Base erhalten, deren Nitrat mit dem α-Diphenylbiguanidnitrat identisch war, welches nach den Angaben von Bamberger dargestellt wurde. Die Reaction verläuft nach der Gleichung

$$C{=}NH(NH_2) + S{:}C(NH.C_6H_5)_2 = H_2S + C_{14}H_{15}N_5 .$$

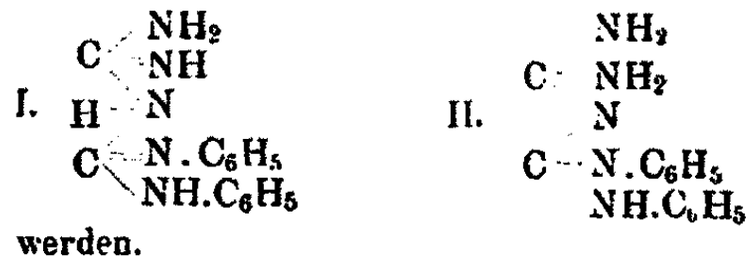
In ganz ähnlicher Weise wurden durch Entschwefelung des *o*-Ditolyl-, *p*-Ditolyl-, Phenyl-äthyl- und *m*-Dixylyl-Thioharnstoffs die entsprechenden α-disubstituirten Biguanide gewonnen.

Einige andere Biguanide wurden nach der Bamberger'schen Methode dargestellt. So wurden das Phenyl-*o*-anisylbiguanid und das Phenyl-*m*-xylylbiguanid aus dem Guanylphenylthioharnstoff durch Entschwefelung bei Gegenwart von *o*-Anisidin resp. asymmetrischem *m*-Xylidin erhalten.

---

[1]) Emich, Monatsh. für Chem. 12, 5 [1891].
[2]) Bamberger, diese Berichte 13, 1580 [1880].
[3]) cf. Inaug.-Diss., Berlin 1900.

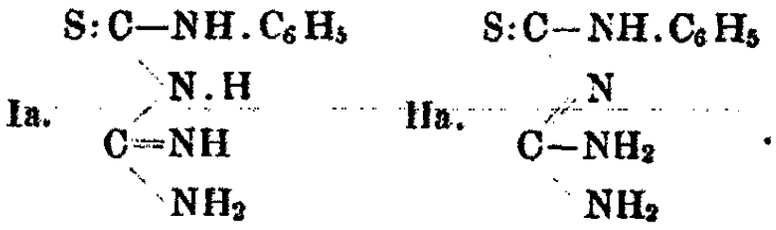
Bei der Anlagerung von Carbodiimiden an freies Guanidin kann Letzteres entweder mit seiner Imidogruppe oder mit einer seiner beiden Amidogruppen in Reaction treten. Dem aus Carbodiphenylimid und Guanidin z. B. entstehenden Körper kann daher sowohl die Formel I, als auch die Formel II



zugeschrieben werden.

Die Möglichkeit, dass die α-disubstituirten Biguanide das Biguanidskelett in der etwas veränderten Form der Formel II enthalten, ist deshalb nicht von der Hand zu weisen, weil dieselben sich von dem Biguanid und seinen Mono- und β-Di-Substitutionsproducten in einer prägnanten Eigenschaft unterscheiden. Die zuletzt genannten Körper sind ausgezeichnet durch die Fähigkeit, mit Kupfersalzen schön gefärbte, krystallisirte Verbindungen zu liefern, in denen ein Wasserstoffatom des Biguanids durch ein Aequivalent Kupfer ersetzt ist. Bei den α-disubstituirten Biguaniden ist es mir jedoch nicht gelungen, derartige Kupferverbindungen zu erhalten.

Auch wenn man die Bamberger'sche Synthese α-disubstituirter Biguanide verfolgt, kommt man zu den beiden, oben angegebenen Formeln. Für das Anlagerungsproduct des Phenylsenföls an Guanidin giebt Bamberger zwei desmotrope Formeln an, zwischen welchen er jedoch nicht entscheidet; für das durch Entschwefelung bei Gegenwart von Anilin entstehende Diphenylbiguanid leitet Bamberger aus beiden Formeln die Formel I ab:



Wird nun dieser Thiobarnstoff bei Gegenwart von Anilin entschwefelt, so führt Formel Ia zu dem Diphenylbiguanid der Formel I, Formel IIa dagegen zu einem solchen der Formel II.

Auch hier ist ein Grund vorhanden, welcher eine Berücksichtigung der Formel IIa fordert; Guanidin wird, wie im experimentellen Theil dieser Arbeit bei der Darstellung des Guanylphenylthiobarnstoffs angegeben ist, sowohl frei wie als Salz leicht an Phenylsenföl angelagert. Auch symmetrisches Diphenylguanidin[1]) lagert sich an Phenylsenföl an. Symmetrisches Triphenylguanidin[2]) dagegen reagirt

[1]) Rathke, diese Berichte 12, 774 [1879].
[2]) Rathke, ibid. 775.

mit Phenylsenföl nicht. Formel IIa erklärt diese Thatsache daraus, dass das für die Reaction entscheidende Imidwasserstoffatom in dem symmetrischen Triphenylguanidin substituirt ist.

Auf Grund des vorliegenden Thatsachenmaterials lässt sich jedoch eine Entscheidung zwischen Formel I und Formel II für die von mir dargestellten Biguanide nicht treffen, weshalb Beide neben einander gebraucht werden können.

Für α-disubstituirte Biguanide, deren Substituenten verschieden sind, treten sogar 4 Formelbilder in den Bereich der Möglichkeit. Derartige gemischt-substituirte Biguanide wurden sowohl nach der Bamberger'schen als nach der von mir ausgearbeiteten Methode dargestellt; z. B. wie schon angegeben, Phenyläthylbiguanid aus Phenyläthylthioharnstoff und Guanidin und Phenyl-*m*-xylylbiguanid aus Guanylphenylthioharnstoff und *m*-Xylidin. Keine der beiden Darstellungsweisen giebt einen Anhalt dafür, welcher der beiden Substituenten in die Amidgruppe und welcher in die Imidgruppe eintritt. Es sind daher für Phenyläthylbiguanid z. B. die folgenden vier Formeln:

$NH_2.\underset{\underset{NH}{\vdots}}{C}.NH.C(:N.C_2H_5).NH.C_6H_5$, $NH_2.\underset{\underset{NH}{\vdots}}{C}.NH.C(:N.C_6H_5).NH.C_2H_5$,

$NH_2.\underset{\underset{NH_2}{\vdots}}{C}:N.C(:N.C_2H_5).NH.C_6N_5$, $NH_2.\underset{\underset{NH_2}{\vdots}}{C}:N.C(:N.C_6H_5).NH.C_2H_5$,

gleichermaassen zu berücksichtigen.

Bamberger[1]) hat durch Einwirkung von Fettsäuren auf Biguanide die von Nencki entdeckten Guanamine erhalten und damit in entscheidender Weise die Constitution dieser Basen aufgeklärt.

Auch die α-disubstituirten Biguanide lassen sich, wie ich fand, durch Kochen mit wasserfreier Ameisensäure oder mit Essigsäureanhydrid leicht zum Ring schliessen. Die so entstehenden Körper sind basischer Natur und zeigen, wie in ihrer Entstehungsweise so auch in ihrem Verhalten, grosse Aehnlichkeit mit den Guanaminen, sodass sie wohl als Derivate derselben anzusprechen sind. Während bei der Behandlung mit Ameisensäure das freie disubstituirte Formoguanamin entsteht, tritt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid noch ein Acetylrest in eine Imid- resp. Amid-Gruppe ein, welcher durch Kochen mit Natronlauge nicht abgespalten werden konnte.

Mit Benzoësäureanhydrid wurde nur beim α-Diphenylbiguanid ein krystallisirter Körper erhalten, der jedoch nicht ringförmig constituirt ist, sondern ein Dibenzoylderivat des α-Diphenylbiguanids darstellt.

[1]) Bamberger und Dieckmann, diese Berichte 25, 534 [1892].

Dem durch Behandlung mit Ameisensäure entstandenen Körper kommen, wenn man von den beiden oben angegebenen Formeln für *α*-disubstituirte Biguanide ausgeht, die Formeln:

resp.

zu.

Das aus Formel I hergeleitete Formelbild leitet sich von einem Ringsystem ab, welches durch Verschiebung einer Doppelbindung und Wanderung eines Wasserstoffatoms leicht in die beständigere Form des aus Formel II entwickelten Systems eines dihydrirten Guanamins übergeht.

Mit Essigsäureanhydrid verläuft die Reaction in analoger Weise und führt, unter Eintritt eines Acetylrestes in eine Amidogruppe, zu dem Körper:

Experimenteller Theil.

α-Diphenylbiguanid.

2 Theile Sulfocarbanilid, in absolutem Alkohol gelöst, werden mit 1 Theil Guanidin, ebenfalls in alkoholischer Lösung, zusammengebracht und mit gefälltem Quecksilberoxyd entschwefelt. Eine alkoholische Lösung von Guanidin erhält man sehr bequem, wenn man Guanidinchlorhydrat in Alkohol löst, 1 Mol.-Gew. Natrium, in Alkohol gelöst, dazu giebt und von dem ausgefallenen Chlornatrium abfiltrirt. Wird die vom Quecksilberchlorid abfiltrirte Lösung eingeengt, so fallen beim Erkalten reichliche Mengen weisser Krystalle aus. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol scheidet sich die Verbindung in glitzernden, mikroskopisch kleinen Prismen ab, die den Schmp. 167° zeigen.

Aus 20 g Guanidin wurden 13 g des reinen, umkrystallisirten Productes erhalten.

0.1414 g Sbst.: 34 ccm N (20°, 765 mm). — 0.2022 g Sbst.: 0.4934 g CO_2, 0.1024 g H_2O.

$C_{14}H_{15}N_5$. Ber. C 66.40, H 5.93, N 27.67.
Gef. » 66.55, » 5.63, » 27.87.

Das α-Diphenylbiguanid ist in Alkohol und sehr verdünnten Säuren leicht löslich, in Wasser und Alkalien unlöslich. Von seinen Salzen wurden das salzsaure, schwefelsaure, salpetersaure, essigsaure und ameisensaure Salz dargestellt. Dieselben sind alle in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich und können daher aus diesem Lösungsmittel leicht umkrystallisirt werden. Das bei 234—235° schmelzende Chlorhydrat lieferte folgende Analysenzahlen:

0.1086 g Sbst.: 21.85 ccm N (17°, 768 mm). — 0.1627 g Sbst.: 0.3445 g CO_2, 0.0858 g H_2O. — 0.1991 g Sbst.: 0.0971 g AgCl.

$C_{14}H_{15}N_5.HCl$. Ber. C 58.03, H 5.53, N 24.18, Cl 12.28.
Gef. » 57.75, » 5.86, » 24.00, » 12.07.

Mit Platinchlorid giebt die Lösung des Chlorhydrates einen gelben Niederschlag, der sich aus heissem Wasser in Prismen ausscheidet.

0.2230 g Sbst.: 0.0471 g Pt. — 0.1342 g Sbst.: 17.4 ccm N (18°, 772 mm). — 0.1490 g Sbst.: 0.1998 g CO_2, 0.0525 g H_2O.

$(C_{14}H_{15}N_5.HCl)_2PtCl_4$. Ber. C 36.60, H 3.49, N 15.25, Pt 21.46.
Gef. » 36.55, » 3.91, » 15.22, » 21.12.

Um die Beziehungen zu Bamberger's Diphenylbiguanid resp. Diphenylbiguanidnitrat zu erkennen, wurde das salpetersaure Salz meines Productes rein dargestellt und analysirt.

0.0620 g Sbst.: 14.1 ccm N (18°, 773 mm).

$C_{14}H_{15}N_5.HNO_3$. Ber. N 26.58. Gef. N 26.65.

Das Salz krystallisirte aus heissem Wasser in weissen Nädelchen von »blumenkohlartiger Gruppirung«, wie Bamberger dies auch für sein Diphenylbiguanidnitrat beschreibt. Während jedoch das von mir dargestellte Salz bei 216° unter heftiger Zersetzung schmolz, giebt Bamberger den Schmelzpunkt seines Nitrates zu 231° an. Zum Vergleich wurde dasselbe daher nach seiner Methode aus Guanylphenylthioharnstoff dargestellt. Es zeigte jedoch ebenfalls den Schmp. 216°, sodass die Identität der beiden Diphenylbiguanidnitrate wohl nicht bezweifelt werden kann.

Diphenylformoguanamin.

Zur Ueberführung in das Guanamin wird α-Diphenylbiguanid ca. 1 Stunde lang mit einem Ueberschuss von wasserfreier Ameisensäure am Rückflusskühler gekocht, die erhaltene farblose Lösung sodann mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak übersättigt. Dabei fällt ein krystallinischer, schwach gelb gefärbter Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 206° schmilzt.

0.0986 g Sbst.: 23.2 ccm N (19°, 746 mm). — 0.1517 g Sbst.: 0.4430 g CO_2, 0.0836 g H_2O.

$C_{15}H_{13}N_5$. Ber. C 68.44, H 4.93, N 26.62.
Gef. » 68.76, » 5.28, » 26.63.

Der Körper ist basisch und wird auch schon von verdünnten Säuren leicht aufgenommen und durch Alkalien wieder ausgefällt. In Wasser ist er kaum löslich.

Aus der Lösung des in Wasser sehr leicht löslichen Chlorhydrates fällt durch Platinchloridlösung ein gelbes Doppelsalz aus, das durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in gelben Prismen erhalten wurde.

0.0637 g Sbst.: 0.0134 g Pt. — 0.1046 g Sbst.: 13.2 ccm N (22°, 762 mm).

$(C_{15}H_{13}N_5.HCl)_2.PtCl_4$. Ber. Pt 21.02, N 14.92.
Gef. » 21.03, » 14.45.

Acetylderivat des Diphenylacetoguanamins.

Einige Gramm des α-Diphenylbiguanids werden kurze Zeit mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid erwärmt, bis gerade Alles in Lösung gegangen ist. Erhitzt man die gelb gefärbte Lösung zu lange, so geht die Farbe aus Gelb in Roth über, und man erhält bei der Verarbeitung ölige Producte, die nicht zu reinigen sind. Die gelbe, stark saure Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt. Der hierbei sich ausscheidende, gelbliche Körper ist in Säuren und Alkohol leicht löslich, in Alkalien und Wasser nicht löslich. Aus heissem, verdünntem Alkohol krystallisirt er beim Erkalten in glitzernden Blättchen, die bei 217° schmelzen.

0.1002 g Sbst.: 19.4 ccm N (22°, 760 mm). — 0.1012 g Sbst.: 0.2499 g CO_2, 0.0535 g H_2O.

$C_{18}H_{17}N_5O$. Ber. C 67.70, H 5.33, N 21.94.
Gef. » 67.34, » 5.87, » 21.93.

Dibenzoylderivat des α-Diphenylbiguanids.

Digerirt man das α-Diphenylbiguanid in alkoholischer Lösung mit der gleichen Gewichtsmenge Benzoësäureanhydrid auch nur kurze Zeit auf dem Wasserbade, so erhält man eine intensiv gelbe Lösung, aus der beim Erkalten gelbe Krystalle in reichlicher Menge sich ausscheiden. Dieselben sind in Wasser unlöslich, ebenso in Säuren und Alkalien. Von Alkohol werden sie selbst in der Hitze schwer, von Benzol sehr leicht aufgenommen. Man kann die Substanz rein erhalten, indem man sie in Benzol löst und aus der filtrirten Lösung durch Alkohol wieder ausfällt. Der Körper schmilzt bei 162°. Wie aus seiner Analyse hervorgeht, ist er durch Condensation von 1 Mol. Diphenylbiguanid mit 1 Mol. Benzoësäureanhydrid unter Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden: er ist ein Dibenzoylderivat des α-Diphenylbiguanids.

0.1124 g Sbst.: 15.0 ccm N (20°, 760 mm). — 0.1802 g Sbst.: 0.4819 g CO_2, 0.0848 g H_2O.

$C_{28}H_{23}N_5O_2$. Ber. C 72.89, H 4.99, N 15.18.
Gef. » 72.93, » 5.23, » 15.36.

Di-*o*-tolylbiguanid.

Diese Verbindung wird durch Entschwefelung des Di-*o*-tolylthioharnstoffs bei Gegenwart von Guanidin erhalten, indem man wie beim Diphenylbiguanid angegeben verfährt. Der Körper wurde in prismatischen, nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 178° schmelzenden Krystallen erhalten.

0.0984 g Sbst.: 21.9 ccm N (23°, 766 mm). — 0.1600 g Sbst.: 0.4023 g CO_2, 0.0967 g H_2O.

$C_{16}H_{19}N_5$. Ber. C 68.32, H 6.76, N 24.91.
Gef. » 68.57, » 6.72, » 24.91.

Das aus heissem Wasser umkrystallisirte Chlorhydrat zeigt den Schmp. 245°.

0.0955 g Sbst.: 19.2 ccm N (19°, 762 mm). — 0.1619 g Sbst.: 0.0751 g AgCl.

$C_{16}H_{19}N_5.HCl$. Ber. N 22.05, Cl 11.18.
Gef. » 22.25, » 11.47.

Di-*o*-tolylformoguanamin.

Um das Biguanid in das zugehörige Formoguanamin umzuwandeln, wurde es, wie beim Diphenylformoguanamin angegeben ist, mit wasserfreier Ameisensäure behandelt.

Der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Körper schmolz bei 255°.

0.0923 g Sbst.: 20.1 ccm N (17°, 755 mm). — 0.1751 g Sbst.: 0.4511 g CO_2, 0.0973 g H_2O.

$C_{17}H_{17}N_5$. Ber. C 70.10, H 6.18, N 24.05.
Gef. » 70.26, » 6.18, » 24.15.

Acetylderivat des Di-*o*-tolylacetoguanamins.

Di-*o*-tolylbiguanid giebt mit Essigsäureanhydrid eine Verbindung, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 191° schmilzt.

0.0860 g Sbst.: 15.8 ccm N (24°, 764 mm). — 0.1433 g Sbst.: 3653 g CO_2, 0.0808 g H_2O.

$C_{20}H_{21}N_5O$. Ber. C 69.17, H 6.05, N 20.17.
Gef. » 69.52, » 6.28, » 20.51.

Di-*p*-tolylbiguanid.

Di-*p*-tolylsulfoharnstoff wird in ähnlicher Weise, wie bei der Darstellung des oben beschriebenen Diphenylbiguanids angegeben ist, in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas mehr als der berechneten Menge Guanidin durch gelbes Quecksilberoxyd entschwefelt. Wird darauf

die abfiltrirte alkoholische Lösung auf ein kleines Volumen eingeengt, so scheidet sich das Di-*p*-tolylbiguanid in kleinen, weissen, in Wasser kaum löslichen Prismen ab, die aus Alkohol umkrystallisirt werden können. Der so gereinigte Körper schmilzt beim Erhitzen im Capillarröhrchen bei 90°, wobei Bläschen aufsteigen, wird wieder fest und schmilzt schliesslich bei 140°. Wird der Körper einige Zeit lang auf dem Wasserbade erhitzt, so verflüssigt er sich zuerst, kommt dann in's Sieden und erstarrt allmählich wieder. Analysen des bei 90° schmelzenden, im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Körpers, und des auf dem Wasserbade erhitzten Körpers, der bei 140° schmilzt, zeigen, dass der erstere 1 Molekül Krystallalkohol enthält.

Analyse des bei 90° schmelzenden Körpers.

0.0993 g Sbst.: 17.8 ccm N (15°, 763 mm). — 0.2033 g Sbst.: 0.4919 g CO_2, 0.1358 g H_2O.

$C_{16}H_{19}N_5.(C_2H_5.OH)$. Ber. C 65.99, H 7.24, N 21.09.
Gef. » 66.05, » 7.60, » 21.40.

Stickstoffbestimmung des bei 140° schmelzenden Körpers.

0.1097 g Sbst.: 24.1 ccm N (24°, 766 mm).

$C_{16}H_{19}N_5$. Ber. N 24.91. Gef. N 24.91.

Bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure giebt die Base ein in kaltem Wasser schwer lösliches Nitrat, welches aus heissem Wasser in Form feiner Nadeln vom Schmp. 218° anschiesst.

0.1096 g Sbst.: 23.4 ccm N (24°, 766 mm).

$C_{16}H_{19}N_5.HNO_3$. Ber. N 24.24. Gef. N 24.14.

Di-*p*-tolylformoguanamin.

Dasselbe wurde aus Di-*p*-tolylguanid und Ameisensäure dargestellt und schmilzt bei 222°.

0.1007 g Sbst.: 21.4 ccm N (24°, 766 mm). — 0.1610 g Sbst.: 0.4138 g CO_2, 0.0849 g H_2O.

$C_{17}H_{17}N_5$. Ber. C 70.10, H 6.18, N 24.05.
Gef. » 70.09, » 5.86, » 24.03.

Ein dem Acetylproduct des Di-*o*-tolylacetoguanamins entsprechender Körper konnte aus dem Di-*p*-tolylbiguanid in krystallinischem Zustand nicht erhalten werden.

Di-*a*-*m*-xylylbiguanid.

Der symmetrisch substituirte Di-*a*-*m*-xylylthioharnstoff scheint noch nicht dargestellt worden zu sein. Er wird nach der gewöhnlichen Darstellungsmethode der Thioharnstoffe aus *a*-*m*-Xylidin und Schwefelkohlenstoff leicht erhalten und schmilzt in reinem Zustande bei 152°.

Zur Ueberführung in das Dixylylbiguanid wurde dieser Thioharnstoff bei Gegenwart von Guanidin entschwefelt. Es wurde ein zäher, grauweisser Syrup erhalten, der auch nach längerem Stehen nicht fest wurde, und in dem ohne Zweifel das Di-*a*-*m*-xylylbiguanid, wenn

auch nicht in ganz reinem Zustand, vorliegt. Dies geht daraus hervor, dass beim Kochen des eben erwähnten, nicht krystallisirenden Productes mit verdünnter Salzsäure ein Chlorhydrat entstand, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, bei der Analyse die für das Chlorhydrat des Di-*α*-*m*-xylylbiguanids berechneten Zahlen ergab.

0.3031 g Sbst.: 0.0960 g Ag. — 0.1110 g Sbst.: 19.4 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{18}H_{23}N_5.HCl$. Ber. N 20.26, Cl 10.27.
Gef. » 20.13, » 10.40.

Bei der Behandlung des oben erwähnten basischen Syrups mit verdünnter Salpetersäure wurde das Nitrat des Di-*α*-*m*-xylylbiguanids erhalten, welches den Schmp. 203° zeigt.

α-Phenyläthylbiguanid.

Dieser Körper wurde aus dem Phenyläthylthioharnstoff dargestellt, durch Lösen in einer verdünnten Säure und Fällen mit Alkali gereinigt und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen prismatischen Krystalle schmolzen constant bei 131—132°.

0.0999 g Sbst.: 29.6 ccm N (17°, 768 mm). — 0.1871 g Sbst.: 0.4011 g CO_2, 0.1268 g H_2O.

$C_{10}H_{15}N_5$. Ber. C 58.53, H 7.31, N 34.15.
Gef. » 58.46, » 7.58, » 33.72.

Wie ich gefunden habe, wird der Guanylphenylthioharnstoff sofort fast rein und in reichlicher Ausbeute erhalten, wenn man nicht, wie Bamberger angiebt, Guanidincarbonat, sondern eine alkoholische Lösung von freiem Guanidin mit der berechneten Menge Phenylsenföl versetzt. Beim Einengen der Lösung scheidet sich der Thioharnstoff gleich fast rein ab. Aus 6 g Guanidin wurden so 10 g des fast reinen Productes gewonnen.

a-*m*-Xylylphenylbiguanid.

Wurde der Guanylphenylthioharnstoff bei Gegenwart von *a*-*m*-Xylidin mit Silbernitrat nach den Angaben von Bamberger entschwefelt, so erhielt man das Nitrat des Xylylphenylbiguanids in weissen Nädelchen. Dieselben waren nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein und zeigten dann den Schmp. 204°.

Versetzte man die wässrige Lösung des Nitrates mit Alkali, so fiel die freie Base als weisse, halb feste Masse aus, die nicht gereinigt werden konnte.

0.1064 g Sbst.: 23.6 ccm N (22°, 748 mm). — 0.2096 g Sbst.: 0.4278 g CO_2, 0.1136 g H_2O.

$C_{16}H_{19}N_5.HNO_3$. Ber. C 55.81, H 5.81, N 24.42.
Gef. » 55.68, » 6.15, » 24.71.

o-Anisylphenylbiguanidnitrat.

Lässt man die Entschwefelung des Guanylphenylthioharnstoffs durch Silbernitrat bei Gegenwart von *o*-Anisidin verlaufen, so erhält man das Nitrat des *o*-Anisylphenylbiguanids. Dasselbe schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 206°.

Die aus der wässrigen Lösung des Nitrates durch Alkali in Freiheit gesetzte Base krystallisirte nicht.

0.1092 g Sbst.: 23.0 ccm N (19°, 755 mm). — 0.2024 g Sbst.: 0.3878 g CO_2, 0.0994 g H_2O.

$C_{15}H_{17}N_5O.HNO_3$. Ber. C 52.02, H 5.20, N 24.28.
Gef. » 52.25, » 5.45, » 24.33.

400. Heinrich Walbaum: Zur Kenntniss des Neroliöles

(Eingegangen am 27. Juli 1901.)

Die den HHrn. E. und H. Erdmann[1]) befremdlich erscheinende Jahresangabe ihrer Patentanmeldung E. 5958 in meiner Entgegnung (diese Berichte 33, 2994) ist durch einen von mir leider übersehenen Schreibfehler entstanden, was schon daraus hervorgeht, dass diese Zahl an anderer Stelle[2]) bei der gleichen Erörterung richtig wiedergegeben worden ist.

Der Thatbestand, um den es sich handelt, wird hierdurch nicht im Geringsten geändert, denn diese Patentanmeldung E. 5958 vom 28. Mai 1898 ist, worauf ich schon hingewiesen habe, erst am 5. Juli 1900 veröffentlicht worden. Ich halte es daher für überflüssig, meinen früheren Darlegungen[3]) noch etwas hinzuzufügen.

Miltitz, den 26. Juli 1901.

[1]) Diese Berichte 34, 2283 [1901].

[2]) Journ. für prakt. Chem. N. F. 62, 135 (1900). Bericht von Schimmel & Co., Octob. 1900, S. 49.

[3]) Diese Berichte 32, 1512 [1899] und 33, 2994 [1900]. Journ. für prakt. Chem. N. F. 59, 350 [1899] und 62, 135 [1900].

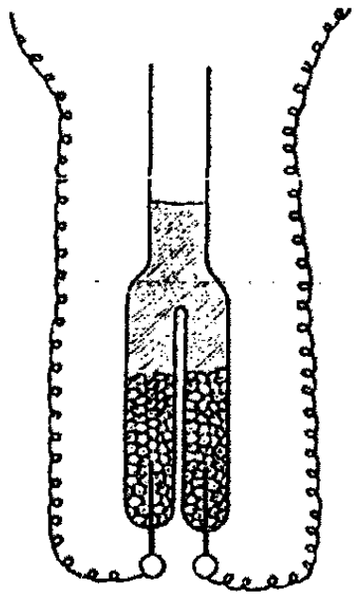
401. Otto Ruff: Ueber die Existenz des Ammoniums.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Annahme von der Existenzmöglichkeit des Ammoniums NH_4 beruht zur Zt. einerseits auf reiner Abstraction, veranlasst durch die Analogie seiner Salze mit denjenigen der Alkalimetalle, andererseits auf der Existenz eines Amalgams. Bezüglich des Letzteren haben Le Blanc[1]), Pocklington[2]) und Coehn[3]) mit grosser Wahrscheinlichkeit nachgewiesen, dass bei Behandlung von Natriumamalgam mit Salmiaklösung oder bei Elektrolyse von Salmiaklösung mit Quecksilber als Kathode primär wirklich Ammoniumamalgam entsteht, dass dasselbe aber schnell in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff zerfällt. Ob das Ammonium in freiem Zustande — den Alkalimetallen analog — existiren kann, war die Frage, welche ich durch die nachstehend beschriebenen Versuche ihrer Lösung näher zu bringen trachtete. Trotzdem dieselben nicht zum Ziele führten, sind sie doch geeignet, der Existenzmöglichkeit des Ammoniums erheblich engere Grenzen vorauszusagen als dies bisher der Fall war, und bilden deshalb Gegenstand dieser Mittheilung.

Der erste Versuch diente zur Ermittelung der Arbeitsbedingungen für die folgenden. Füllt man beistehend abgebildeten Apparat mit



Jodkalium in groben Krystallen, kühlt ihn mit Alkohol und flüssiger Luft und condensirt dann bei -70^0 auf denselben gut getrocknetes Ammoniak, so bildet sich in dem unteren Theile der Schenkel eine gesättigte Ammoniak-Jodkaliumlösung, während in dem oberen Theile eine verdünntere Lösung stehen bleibt. In die Schenkel sind unten Platindrähte eingeschmolzen. Schickt man nun durch den Apparat einen elektrischen Strom von 110 Volt (der innere Widerstand des Elements ist sehr erheblich) und 0.4—0.7 Amp., so scheiden sich am negativen Pol in der mit Jodkalium gesättigten Lösung kupferfarbene, metallisch aussehende, aber sehr dünnflüssige Tröpfchen ab, welche — specifisch leichter als die umgebende Flüssigkeit — nach oben zu steigen versuchen, daran aber durch die Jodkaliumkrystalle verhindert werden.

---

[1]) Zeitschr. für physikal. Chem. 5, 467.
[2]) Zeitschr. für Elektrochemie 5, 139.
[3]) Zeitschr. für anorgan. Chem. 25, 425.

Durch leichtes Klopfen kann man sie veranlassen, nach oben zu steigen. Sobald sie nun aus der gesättigten Jodkaliumlösung heraus in die verdünntere gelangen, lösen sie sich in dem Ammoniak mit der intensiv blauen Farbe auf, welche den von Weyl[1]) entdeckten Metallammoniumlösungen eigen ist. Da aber das in der Lösung vorhandene und zwar durch die Elektrolyse am positiven Pol gebildete Jodammonium sich mit dem Kaliumammonium rasch umsetzt, wohl nach der Gleichung:

$$KNH_3 + NH_4J = KJ + 2NH_3 + H,$$

so verschwindet die Farbe rasch wieder, und es entwickelt sich dort, wo sie gewesen war, etwas Wasserstoff. Es hat sich also am negativen Pol Kalium gebildet. Am positiven Pol entsteht gleichzeitig Jod, welches sich in dicker Kruste absetzt. (Das Kaliumammonium liess sich durch vorsichtiges Verdunsten des Ammoniaks auch in Substanz erhalten.)

Ist nun das Ammonium wirklich ein Analogon zu den Alkalimetallen und in mit Ammoniumjodid gesättigtem Ammoniak unlöslich und bei ca. —95° (Erstarrungspunkt einer solchen Lösung) beständig, so müsste es sich auf diese Weise gleichfalls in Substanz isoliren lassen oder mindestens durch eine Blaufärbung der Lösung bemerkbar machen. Dem ist aber nicht so. Führt man den Versuch in derselben Weise aus, wie ich oben beschrieben habe, nur mit der Aenderung, dass man das zuerst condensirte Ammoniak mit Ammoniumjodid sättigt, so beobachtet man am positiven Pol die Abscheidung des Jods, am negativen aber entwickelt sich selbst bei —95° continuirlich Wasserstoff, und es tritt keine Spur einer Färbung oder Abscheidung irgend welcher Substanz auf. Das Ammonium zerfällt also in Ammoniak und Wasserstoff.

Dass hier wirklich Wasserstoff vorliegt, wurde so nachgewiesen, dass das entwickelte Gas durch ein in flüssiger Luft befindliches U-Rohr geleitet, dadurch von Ammoniak völlig befreit und dann über Quecksilber aufgefangen wurde. Etwas Salzsäure, welche zu dem Gas gebracht wurde, veranlasste keine Volumverminderung: das Gas war also frei von Ammonium und Ammoniak: dagegen ermittelte ich durch Verbrennung mit Luft 95 pCt. Wasserstoff, der Rest war wohl Stickstoff. Entwickelt wurden pro Amp.-Minute ca. 7 ccm Gas[2]).

Wenn das Ammonium bei gewöhnlichem Druck überhaupt existenzfähig ist, so ist dies nach diesen Versuchen nur bei Temperaturen unter —95° möglich. Vielleicht liess sich nun seine Existenz

---

[1]) Ann. d. Chem. 121, 601: s. a. Moissan, Compt. rend. 127, 685.

[2]) Diese Angaben gelten nur für Temperaturen von ca. —70 bis 90°, da bei höheren Temperaturen eine Abscheidung von Jod nicht eintritt, sondern sich an Stelle dessen an der Anode Stickstoff entwickelt.

dadurch erzwingen, dass man gleichzeitig den Druck des sich entwickelnden Wasserstoffes soweit steigerte, bis die Dissociation des Ammoniums in Ammoniak und Wasserstoff nicht mehr möglich ist; denn dass solche Möglichkeit vorhanden ist, scheinen die Versuche von Cailletet[1]) und von Pfaff[2]) zu beweisen, welche gezeigt haben, dass schon durch einen Druck von 80 Atmosphären die Wasserstoffentwickelung aus Zink und Schwefelsäure und durch einen solchen von 60 Atm. die Kohlensäureentwickelung aus Kalkspath und verdünnter Salpetersäure aufgehalten wird.

Um diese Gedanken zu realisiren, benutzte ich wieder eine wie oben beschriebene Zelle, welche jedoch, nachdem sie gefüllt war, zugeschmolzen wurde. Als Kältemischung diente flüssige Luft und Alkohol, welche sich in dem Innern von drei in einander gesteckten und durch Eiderdaunen von einander isolirten Bechergläsern befand. Die Temperatur wurde vermittels eines Toluolthermometers gemessen und durch Einstecken eines mit flüssiger Luft gefüllten Reagensglases constant erhalten. Der Druck liess sich aus der verbrauchten Strommenge annähernd berechnen, unter der Voraussetzung, dass alles entwickelte Gas Wasserstoff war. Der Beobachter befand sich gut geschützt hinter einer dicken Glasscheibe. Das Nachgiessen der Luft geschah vermittels einer langen Glasröhre und das Herausziehen der Zelle vermittels eines langen Halters.

Die Versuche wurden stets so lange fortgesetzt, bis die Zellen sprangen oder bis der Vorrath an flüssiger Luft erschöpft war; doch brachten die Explosionen, dank der genannten Schutzvorrichtung, niemals die geringste Gefahr. Der Hauptstoss wurde stets durch die Daunen aufgehalten, sodass meist nur die drei Bechergläser zertrümmert wurden. Trotzdem es mir nun gelang, einen Versuch bei einer Stromstärke von 0.4 Amp.[3]) fünf Stunden lang fortzusetzen und dadurch einen Druck von ca. 60 Atmosphären[4]) zu erzeugen, änderte sich das Bild des Versuches in keiner Weise. An der Kathode war die Gasentwickelung dieselbe geblieben (die Grösse der Blasen war dem grösseren Drucke entsprechend natürlich geringer geworden) und eine Blaufärbung von etwa gebildetem Ammonium trat auch nicht ein. An der Anode hatte sich Jod in grossen Massen ausgeschieden, ohne dass eine Vermischung der in beiden Schenkeln befindlichen Lösung eingetreten wäre.

---

[1]) Cailletet, Naturforscher 5, 4.

[2]) Pfaff, Neues Jahrbuch für Mineralogie 1871.

[3]) Da der innere Widerstand der Zelle mit zunehmendem Druck erheblich zunimmt, so ist es nöthig, mit Hülfe eines Widerstandes die Stromstärke andauernd zu reguliren.

[4]) Der freie Raum der Zelle fasste 13 ccm.

Da eine Zersetzung des eventl. gebildeten Ammoniums durch Ammoniak, sein Dissociationsproduct, kaum wahrscheinlich ist und auch ohne Analogie dastände, und da eine solche nur durch eventl. vorhandene Spuren Wasser, welches sich aber kaum völlig ausschliessen lässt und mit der Zeit auch, infolge der Elektrolyse als $H_2 + O_2$ verschwinden müsste, bewirkt werden könnte, so scheint mir durch die Versuche erwiesen, dass das Ammonium für seine Existenz noch tieferer Temperaturen und höherer Drucke bedarf, als sie hier zur Anwendung kamen. Freilich lässt sich dann in flüssigem Ammoniak nicht mehr arbeiten und ein Lösungsmittel für ein Ammoniumsalz, welches die Benützung noch tieferer Temperaturen gestattete, kennt man zur Zeit nicht.

(Es sei hier noch bemerkt, dass auch bei Verwendung von Quecksilber als Kathode in flüssigem Ammoniak nach Unterbrechung des Stromes keinerlei Andeutung für etwa sich lösendes Ammonium zu beobachten war.)

Will man das Ammonium nach diesen Versuchen nicht als rein abstracten Begriff gebrauchen, so scheint es mir angebracht, der Auffassung, als sei es ein wirkliches Analogon der Alkalimetalle, d. h. NH_4, entgegenzutreten und es vielmehr den leicht dissociirenden Alkaliammoniumverbindungen $K.NH_3$, $Na.NH_3$, $Li.NH_3$ als Wasserstoffammonium $H.NH_3$ an die Seite zu stellen. Durch diese Beziehung zum Wasserstoff wird die Nichtexistenzfähigkeit des Ammoniums bei höheren Temperaturen leicht erklärlich und sein Existenzgebiet wäre nicht allzuweit von dem kritischen Punkt des Wasserstoffs zu suchen; die Eigenschaften des Ammoniumamalgams lassen sich mit dieser nur etwas modificirten Auffassung ebenso gut wie mit der früheren unschwer in Einklang bringen.

Natürlich bleibt das eine wie das andere reine Hypothese, doch verträgt sich die letztere Annahme entschieden besser mit der an allen Verbindungen des fünfwerthigen Stickstoffs beobachteten Thatsache, dass 2 Valenzen dieses Stickstoffatoms einen durchaus verschiedenen Charakter besitzen gegenüber den drei übrigen.

402. C. Liebermann und F. Wiedermann: Ueber Farbstoffe der Aesculetinreihe.

(Eingegangen am 30. Juli 1901.)

Unstreitig eine der schönsten Fluorescenzerscheinungen zeigt die Lösung des Farbstoffes, welchen Rochleder[1]) durch Behandlung der Bisulfitverbindung des Aesculetins (Paraäsculetins) mit Ammoniakdämpfen erhalten und wegen einer gewissen Aehnlichkeit seiner Bildung mit dem Orceïn als Aescorceïn bezeichnet hat.

Trotz seiner Farbenpracht hat weder dieser Farbstoff selbst noch seine Bildungsweise durch Rochleder oder später genügende Aufklärung erfahren; ja abgesehen von einigen mehr beiläufigen Beobachtungen des Einen von uns mit Knietsch[2]) und mit Mastbaum[3]) liegen überhaupt Arbeiten über den Gegenstand nicht vor. Der Grund für diese grosse Zurückhaltung der Chemiker liegt wohl hauptsächlich in den ausserordentlichen Schwierigkeiten, diesen Verbindungen, bei noch dazu schwer zugänglichem Material beizukommen; weiss man doch selbst über das so leicht zugängliche Orceïn wenig und über den nahe verwandten Lakmusfarbstoff so gut wie Nichts. Im Anschluss an Arbeiten des Einen von uns über andere fluorescirende Substanzen[4]) schienen uns aber einige neue Versuche, zu einer näheren Kenntniss der Aesculetinfarbstoffe zu kommen, erwünscht. Dabei sind wir allerdings von einer endgültigen Aufklärung derselben weit entfernt geblieben, haben aber doch einige Erfahrungen gesammelt, die uns mittheilenswerth scheinen.

Zunächst war die Verbindung aus Aesculetin und Natriumbisulfit genauer zu untersuchen, aus welcher Rochleder[5]) mittels Ammoniakdampf das Aescorceïn erhielt. Rochleder giebt ihr die Formel $C_9H_6O_4 + NaHSO_3 + {}^1/_2\,aq.$ und nimmt, da er aus ihr unverändertes Aesculetin nicht mehr erhalten konnte, an, dass bei ihrer Bildung Aesculetin zunächst in das isomere »Paraäsculetin« übergehe, welches Letztere ein Aldehyd sei und deshalb die Bisulfitverbindung bilde. Aus Letzterer will er durch eine nicht näher angegebene Spaltung Paraäsculetin isolirt und es der Formel $C_9H_6O_4 + 2{}^1/_2H_2O$ entsprechend zusammengesetzt gefunden haben. Später hat noch Hugo Schiff[6]) Paraäsculetin in ähnlicher Weise dargestellt, analysirt und als $C_9H_6O_4$ befunden. Der Beschreibung nach war übrigens Schiff's Substanz

[1]) Wiener Akad. Ber. 55, 819; Journ. f. prakt. Chem. 101, 415 [1867].
[2]) Diese Berichte 13, 1595 [1880]. [3]) Diese Berichte 14, 477 [1881].
[4]) Diese Berichte 33, 573 [1900] und 34, 1543 [1901].
[5]) Wiener Akad. Ber. 48 (II), 236 [1864] und Wiener Akad. Ber. 55 (II), 829 [1867].
[6]) Ann. d. Chem. 161, 84.

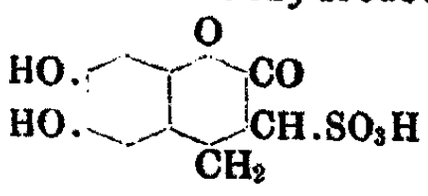
keineswegs rein. Uns ist es, trotz wiederholter Versuche auch mit Zuhülfenahme von Schiff's Angaben, nicht gelungen, eine analysirbare Substanz von den Eigenschaften des »Paraäsculetins« zu gewinnen, und wir müssen daher dessen Existenz vorläufig in Zweifel ziehen.

Für die oben erwähnte Bisulfitverbindung lassen es Liebermann und Knietsch ihren Analysen nach unentschieden, ob ihr die Formel $C_9H_6O_4.NaHSO_3$ oder $C_9H_8O_4.NaHSO_3$ zukomme. Gegen letztere Formel spricht, dass Hydroäsculetin direct keine analoge Bisulfitverbindung giebt. Das Folgende zeigt, dass der Verbindung die erstere Formel zukommt.

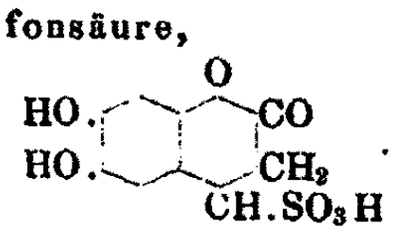
Eine gewöhnliche Doppelverbindung ist aber, wie unsere neueren Versuche zeigen, die Bisulfitverbindung keinenfalls. Uebergiesst man nämlich die reine Verbindung mit verdünnten Mineralsäuren, so entwickelt sie keine schweflige Säure, ja sie lässt sich mit schwacher Salzsäure durchfeuchtet auf dem Wasserbade abdampfen, ohne dass Spaltung eintritt. Der Abdampfrückstand enthält auch keine Schwefelsäure, aber noch reichlich eine schwefelhaltige organische Verbindung. Ers mit starker Salzsäure oder bei kurzem Aufkochen mit 50-procentiger Schwefelsäure entwickelt die Verbindung schweflige Säure, und es entsteht nun reichlich Aesculetin, das sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, unter Zusatz von Blutkohle, leicht reinigen lässt. Hydroäsculetin entsteht dabei nicht[1]). Hiermit ist indessen noch keineswegs bewiesen, dass die Verbindung Hydroäsculetin nicht enthält, da ja auch die Schwefelsäure auf Letzteres oxydirend wirken und dann dieselben Erscheinungen hervorrufen könnte.

Wir haben deshalb die Bisulfitverbindung mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu acetyliren versucht. Dabei gelangten wir glatt zum Diacetyläsculetin, das durch seine Eigenschaften und den Schmelzpunkt 133—134° identificirt wurde. Es war nun näher zu bestimmen, wie das Natriumbisulfit mit dem Aesculetin verbunden ist.

Dihydroäsculetinsulfonsäure,



oder



Diese Beständigkeit der Verbindung führte uns zu dem Versuch, die der Natriumbisulfitverbindung zu Grunde liegende Säure zu isoliren.

[1]) Beide Verbindungen lassen sich dadurch leicht unterscheiden, dass über Ammoniak Aesculetin lediglich sein gelbes Ammoniumsalz bildet, während Hydroäsculetin unter denselben Bedingungen einen tief dunkelvioletten Farbstoff giebt, der sich mit blauer Farbe in Wasser löst (s. w. u.).

Aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes fällt Bleiacetat amorphe, weisse Flocken des Bleisalzes, die man durch häufiges Anschlämmen mit Wasser, nicht ohne Verluste, reinigt, da das Bleisalz in Wasser nicht völlig unlöslich ist. Das noch feuchte Bleisalz wird dann durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelblei im kräftigen Schwefelwasserstoffstrom stark eingedampft, da es sich sonst an der Luft dunkel färbt. Dann lässt man im Vacuumexsiccator verdunsten, bis man einen nur schwach grau gefärbten, krystallinischen Brei der Säure erhält, den man auf Porzellan absaugt und dann aus sehr wenig Wasser umkrystallisirt. Will man die Säure ganz aschefrei haben, so muss man mit ganz kalkfreiem Bleiacetat arbeiten, das ziemlich schwer zu beschaffen ist. Unsere Säure gab, mit Schwefelsäure abgeraucht, noch 0.3—0.35 pCt. Aschenrückstand.

Die Säure ist ungemein hygroskopisch. Ihr Wassergehalt lässt sich nicht direct bestimmen, da sie schon bei 70° zwar langsam, aber dauernd unter schwacher Bräunung an Gewicht verliert.

0.1918 g Sbst.: 0.2703 g CO_2, 0.070 g H_2O. — 0.2053 g Sbst.: 0.1650 g $BaSO_4$.

$C_9H_8SO_7 + H_2O$. Ber. C 38.85, H 3.60, S 11.51.
Gef. » 38.56, » 4.09, » 11.05.

Die Säure ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich. Durch überschüssiges Barytwasser wird ein gelbes, basisches Baryumsalz ausgefällt; ausser diesem und dem Bleisalz wurden Salzfällungen nicht beobachtet. Ueber Ammoniak gestellt, färbt sich die Säure prächtig violett metallglänzend, ganz wie ihr Natriumsalz. Sehr merkwürdig ist die Gewichtsabnahme beim Erwärmen der Säure. Bei 70° verläuft sie sehr langsam, erreicht aber nach 3 Wochen den Betrag von 31.5 pCt. Demnach konnte nicht Wasser allein, sondern musste auch schweflige Säure ausgetreten sein, was der auf 3 pCt. herabgegangene Schwefelgehalt bestätigte. Bei etwas höherer Temperatur geht übrigens die Reaction viel lebhafter. Bei 120° entwickelt die Dihydroäsculetinsulfonsäure unter Blasenbildung und Erweichen lebhaft Wasser und schweflige Säure. Wir zogen es vor, zur Beurtheilung des Vorganges mit dem Trocknen bei 70° zu beginnen, und vom zweiten Tage ab die Temperatur auf 95° zu steigern; so kamen wir nach 4—5 Tagen zur Gewichtsconstanz mit einem Gewichtsverluste von 36.8 pCt. unter mässigem Braunwerden der Masse. Der Rückstand lässt sich durch Lösen in wenig Alkohol, Kochen mit Wasser und Blutkohle unter Verjagen des meisten Alkohols in glitzernden Blättchen, welche bei 268° unt. Zers. schmelzen, krystallisirt erhalten und besitzt ganz die Eigenschaften des Aesculetins. Dies bestätigte auch die Analyse.

0.1718 g Sbst.: 0.3818 g CO_2, 0.0568 g H_2O.

$C_9H_6O_4$. Ber. C 60.57, H 3.37.
Gef. » 60.61, » 3.67.

Die Gleichung:

$$C_9H_{10}SO_8 = C_9H_6O_4 + SO_2 + 2H_2O$$

erfordert einen Gewichtsverlust von 36.0 pCt., der dem gefundenen sehr nahe kommt und drückt daher den Vorgang richtig aus.

Aus dem Aesculetin und Natriumbisulfit entsteht das hydroäsculetinsulfonsaure Natrium daher, indem die Elemente des Bisulfits sich an die doppelte Bindung im Cumarinkerne des Aesculetins anlagern, wobei es unbestimmt bleibt, an welches der beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatome der Wasserstoff und an welches die Sulfurylgruppe tritt. Mit den Eigenschaften der Verbindung stimmt diese Constitutionsannahme sehr gut überein.

Bei der Behandlung mit stärkerer Schwefelsäure oder mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (s. o.) spalten sich die Elemente des Schwefligsäurehydrats ohne Ersatz wieder ab.

Sehr auffallend ist es, dass es uns nicht gelang, Umbelliferon, Daphnetin, Diäthyläsculetin und Triäthyläsculetinsäure in analoge Sulfonsäuren überzuführen.

Aescorceïn: Rochleder lässt diesen Farbstoff aus Paraäsculetin nach der Gleichung:

$$C_9H_6O_4 + NH_3 + O_2 = H_2O + C_9H_7NO_5$$

entstehen. Für die Gewinnung desselben ist er aber, allem Anschein nach, garnicht von freiem Paraäsculetin ausgegangen, da er angiebt[1]), dass dessen Darstellung unnöthig sei, die Bisulfitverbindung vielmehr direct benutzt werden könne. Auch hat er nicht den Farbstoff selbst, sondern nur eine Bleifällung desselben analysirt, für welche er das eine Mal die Formel $3(C_{18}H_7NO_{10}, HO) + 10PbO$[2]), das andere Mal die Formel $C_{18}H_7NO_{10}.7PbO$[2]) findet, wobei noch beide Male die Stickstoffbestimmung fehlt.

Aus diesen Daten hat er dann die Formel des Farbstoffs $C_9H_7NO_5$ abgeleitet. Dass einer so gefundenen Formel heute kein Werth mehr beigelegt werden kann, liegt auf der Hand. Wir stellten den Farbstoff immer aus möglichst reinem hydroäsculetinsulfonsaurem Natrium dar. So prächtig aber auch die Farbenerscheinung, so schwierig ist es, den Farbstoff in analysirbare Form zu bringen, da er in Wasser löslich, weder durch Säuren gefällt, noch von Aether aufgenommen wird. Wir entschlossen uns daher dazu, das gereinigte Natriumsalz zu analysiren, für dessen Herstellung wir folgendermaassen verfuhren:

[1]) Wiener Akad.-Ber. 55 [2], 829. [2]) Alte Atomzeichen.

Reines hydroäsculetinsulfonsaures Natrium[1]), das mit Wasser eben durchfeuchtet ist, setzt man auf einem weiten Uhrglase unter einer Glasglocke den Dämpfen von starkem wässrigem Ammoniak aus. Die bald dunkelnde Masse wird täglich mehrmals gut durchgekrückt, um alle Theile dem Ammoniak zugänglich zu machen. Nach mehreren Tagen ist die Masse tief violett metallglänzend; man setzt aber den Versuch 5—7 Tage fort, um vollständige Umwandlung zu bewirken. Die Masse wird dann in ganz wenig Wasser gelöst, mit Essigsäure eben angesäuert und mit ihrem 50—100-fachen Volumen absoluten Alkohols versetzt, über Nacht stehen gelassen, wobei sich anorganische Substanz, nebst allerdings ziemlich viel Farbstoff, abscheidet. Zur Gewinnung des analysirbaren Farbstoffes benutzt man aber nur das alkoholische Filtrat, indem man dasselbe mit einer frisch bereiteten kohlensäurefreien Lösung von Natriumäthylat in geringem Ueberschuss und unter Vermeidung jeder Kohlensäureanziehung fällt. Das ausfallende Natriumsalz des Farbstoffs bildet rothviolette Flocken, die man zuerst vollständig mit absolutem Alkohol und dann mit absolutem Aether auswäscht.

Die Verbindung wurde zur Analyse bei 110° getrocknet; letztere stimmt annähernd zur Formel $C_{18}H_{12}N_2S_2Na_6O_{16}$.

0.1349 g Sbst.: 0.0763 g Na_2SO_4. — 0.1894 g Sbst.: 0.2149 g CO_2, 0.0452 g H_2O. — 0.1981 g Sbst.: 5.7 ccm N (23°, 761 mm).

$C_{18}H_{12}N_2S_2Na_6O_{16}$. Ber. C 30.29, H 1.74, Na 19.33, N 3.92.
Gef. » 30.95, » 2.65[2]), » 18.32, » 3.25.

Die Verbindung ist also, entgegen den Angaben Rochleder's über das Aescorceïn, mit dem sie sonst alle Eigenschaften (Färbung, Fluorescenzerscheinungen) theilt, stark schwefelhaltig, d. h. noch ein sulfonsaures Salz. Die Verbindung dürfte also als äscorceïnsulfonsaures Natrium zu bezeichnen sein. Bemerkenswerth ist, dass Dihydroäsculetinsulfonsäure über Aethylamin ganz ähnliche Farben und Fluorescenzerscheinungen zeigt wie über Ammoniak, sodass am Stickstoff der Aescorceïnsulfonsäure sich noch ein durch Alkyl ersetzbares Wasserstoffatom befinden dürfte. Aescorceïnsulfonsaures Natrium wird durch concentrirte Schwefelsäure schön blau gelöst; durch Wasser wird die Lösung braun ohne Fluorescenz, aber beim Uebersättigen mit Alkali wird die Lösung wieder blau mit prachtvoll blutrother Fluorescenz. Bleizuckerlösung fällt aus der Lösung des äscorceïnsulfonsauren Natriums das zugehörige Bleisalz in blauen Flocken. Das

[1]) Ueber die Reindarstellung siehe Liebermann und Knietsch, diese Berichte 13, 2595 [1880].

[2]) Dass der Wasserstoff hier und im Folgenden immer etwas zu hoch gefunden ist, dürfte sich aus der grossen Hygroskopicität aller dieser Verbindungen erklären.

letztere Verhalten suchten wir zu benutzen, um durch Fällung des Bleis mit Schwefelwasserstoff zur Analyse der freien Farbstoffsäure zu gelangen. Man erhält auch die Farbsäure durch Abdampfen des alkoholischen oder wässrigen Filtrats vom Schwefelblei, aber sie stellt eine dunkle, harzige, in Wasser und Alkohol spielend lösliche Substanz dar, die auch nicht ganz aschefrei erhalten werden konnte und keine Garantie für Analysenreinheit bot. Wir verfuhren daher, um auf einem zweiten Wege zu einem Salz des Farbstoffs zu gelangen, so, dass wir zur Verwandlung in den Farbstoff von der freien Dihydroäsculetinsulfonsäure ausgingen, das Farbproduct dann über Schwefelsäure vollständig eintrockneten, in wenig Wasser lösten und nun mit viel Alkohol und kohlensäurefreiem Natriumalkoholat versetzten und sonst wie früher verfuhren. Der so erhaltene Farbstoff gab nicht ganz dieselben Zahlen, wie der auf dem ersten Wege gewonnene.

0.1660 g Sbst.: 0.0779 g Na_2SO_4. — 0.1781 g Sbst.: 0.0836 g Na_2SO_4. — 0.1924 g Sbst.: 7.6 ccm N (19°, 769 mm). — 0.1935 g Sbst.: 0.2312 g CO_2, 0.0431 g H_2O. — 0.1829 g Sbst.: 0.1268 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{13}N_2S_2Na_5O_{16}$. Ber. Na 16.66, C 31.28, H 1.82, S 9.24, N 4.06.
Gef. » 15.20, 15.21, » 32.58, » 2.47, » 9.48, » 4.59

Die gefundene Zusammensetzung lässt aber die Vermuthung zu, dass hier nur zwei verschieden basische Salze derselben Säure vorliegen, was bei der grossen Zahl von Metallatomen sehr leicht begreiflich wäre, zumal auch, wenn man die folgende Constitutionsformel als möglich zulässt, die aber bei den durchweg nur annähernden Analysenzahlen selbstverständlich nur mit dem grössten Vorbehalt gegeben wird:

Diese Formel findet durch ein Bromirungsproduct Bestätigung, welches man erhält, wenn man das zuletzt beschriebene Natriumsalz, sehr fein gepulvert mit trockuem Brom übergossen, 48 Stunden stehen lässt. Nach vollständigem Verjagen des unverbrauchten Broms, zuletzt im Vacuum über Natronkalk, löst man in sehr wenig Wasser und fällt mit viel Alkohol die anorganischen Salze, dann das Filtrat mit Natriumalkoholat, wie oben beschrieben.

0.1178 g Sbst.: 0.0516 g Na_2SO_4. — 0.0663 g Sbst.: 0.0282 g Na_2SO_4. — 0.2176 g Sbst.: 0.0919 g Na_2SO_4. — 0.1978 g Sbst.: 0.0826 g AgBr, 0.1228 g $BaSO_4$. — 0.1841 g Sbst.: 3.8 ccm N (18°, 763 mm). — 0.1910 g Sbst.: 0.1860 g CO_2, 0.0327 g H_2O.

$C_{18}H_{11}N_2S_2Br_2Na_5O_{16}$.

Ber. Na 13.54, C 25.44, H 1.33, N 3.28, S 7.65, Br 18.84.
Gef. » 14.19, 13.78, 13.68, » 26.56, » 1.90, » 2.40, » 8.53, » 17.77, 17.65.

Annähernd stimmen die Analysen zu einem zweifach gebromten äscorceïndisulfosaurem Natrium von der Formel $C_{18}H_{11}N_2S_2Br_2Na_5O_{16}$, ohne dass übrigens andere Formeln wegen der vorhandenen Analysendifferenzen ausgeschlossen wären. Der gebromte Farbstoff ist in Wasser und Alkohol mit gelbbrauner Farbe spielend löslich und bleibt beim Abdampfen der alkoholischen Lösung als braunes Harz zurück. Seine alkalische Lösung ist viel blauer als die des nicht bromirten Farbstoffs, die Fluorescenz ist schwächer. Wolle und Seide färbt dieser Farbstoff schön blau, Seide mit gleichzeitiger röthlicher Fluorescenz, Chrombeize auf Baumwolle vergissmeinnichtblau.

Handlichere Verbindungen durfte man zu erhalten hoffen, wenn es gelang, als Ausgangsmaterial eine nicht sulfonirte Substanz zu benutzen. Während nun Aesculetin mit Ammoniak keinen hierher gehörigen Farbstoff liefert, thut dies, wie schon Rochleder[1]) angiebt, dessen mit Natriumamalgam erhaltenes Reductionsproduct, das Aescorcin. Wir haben daher zunächst das Verhalten dieser Verbindung gegen Ammoniak, dann aber und in Folge hiervon auch das noch anderer Derivate des Aesculetins nach derselben Richtung untersucht.

Rochleder[2]) unterscheidet von dem aus Aesculetin durch Einwirkung des Natriumamalgams im Kohlensäurestrom entstehenden Aescorcin[3]), dem er die Formel $C_9H_8O_4$ beilegt, das Hydroäsculetin, welches man durch Reduction des Aesculins mit Natriumamalgam zu Hydroäsculin und Spaltung des Letzteren mit Säuren erhält. Dem Hydroäsculetin giebt er nach dem Trocknen bei 150° die Formel $C_{36}H_{30}O_{17}$; er ist aber der Meinung, dass es bei höherer Temperatur noch Wasser verlieren und die Formel $C_{18}H_{14}O_8$ besitzen könnte.

Nach unseren Erfahrungen sind Aescorcin und Hydroäsculetin identische Verbindungen. Die scheinbare leichtere Löslichkeit des Hydroäsculetins beruht nur darauf, dass es meist noch — nicht reducirtes — Aesculetin enthält, von welchem man es durch Auskochen

---

[1]) Wien. Akad. Berichte 55, II, 833.

[2]) Wiener Akad. Berichte 57, (II), 697 [1868].

[3]) Die Ausbeute an Aescorcin ist übrigens recht mangelhaft (ca. 25 pCt. der Theor.). In der Mutterlauge befinden sich, allerdings etwas schwierig auszuäthernde, Verbindungen, die noch genauer untersucht werden sollen.

mit Alkohol befreien muss. Aescorcin und Hydroäsculetin sind dann so schwer löslich, dass sie sich aus den üblichen Lösungsmitteln nicht umkrystallisiren lassen, sie zersetzen sich beide bei circa 300° und geben dieselbe Acetylverbindung vom Schmp. 274° (unter Zersetzung).

Unsere Analysen sprechen mehr für die Formel $C_{18}H_{14}O_8$ als für die Formel $C_9H_8O_4$ [1]).

0.1879 g Hydroäsculetin (bei 110° getrocknet): 0.4170 g CO_2, 0.0638 g H_2O

$C_9H_8O_4$.	Ber.	C 60.00,	H 4.44.
$C_{18}H_{14}O_8$.	»	» 60.34,	» 3.91.
	Gef.	» 60.53,	» 3.77.

Acetylhydroäsculetin ergab:

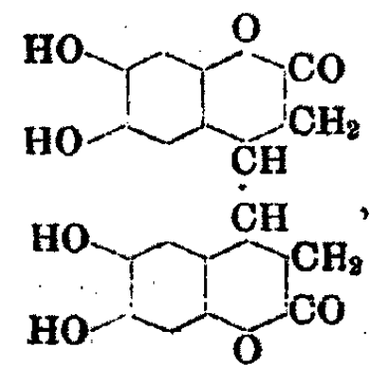
0.1746 g Sbst.: 0.3786 g CO_2, 0.0673 g H_2O.

Acetyläscorcin ergab:

0.1950 g Sbst.: 0.4203 g CO_2, 0.0784 g H_2O. — 0.1916 g Sbst.: 0.4141 g CO_2, 0.0723 g H_2O.

$C_9H_6(O.C_2H_3O)_2O_2$.	Ber.	C 59.09,	H 4.55.
$C_{18}H_{10}(O.C_2H_3O)_4O_4$.	»	» 59.32,	» 4.18.
	Gef.	» 59.14, 58.78, 58.94,	» 4.28, 4.18, 4.18.

Die Formel $C_{18}H_{14}O_8$ des Hydroäsculetins könnte möglicherweise der folgenden Constitution entsprechen:



welche seine Unlöslichkeit und Schwerschmelzbarkeit erklären würde.

---

[1]) Hierbei mag nicht unerwähnt bleiben, dass Hr. Favre-Brandt welcher unter unseren Augen unsere Versuche nacharbeitete, aus unbekannt gebliebenen Ursachen ein hydratisches Hydroäsculetin erhielt, welches sich in der Zusammensetzung mehr der Verbindung von Rochleder näherte, aber auch bei 150° sein Wasser nicht verlor. Dasselbe ergab bei allen Temperaturen zwischen 110—115° dieselben Zahlen:

Gef. C 57.31, 57.87, 57.86, H 4.61, 4.70, 4.47,

welche auf $C_{18}H_{14}O_8 + H_2O$ stimmen (ber. C 57.45, H 4.26). In den Eigenschaften gleicht es unserem Hydroäsculetin und gab auch dieselbe Acetylverbindung:

$C_{26}H_{22}O_{12}$.	Ber.	C 59.32,	H 4.18.
	Gef.	» 59.16,	» 4.22,

wie dieses.

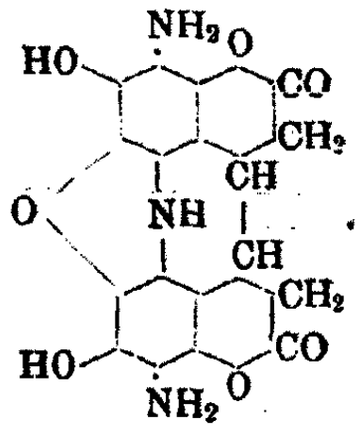
Dehydroäscorceïn, $C_{18}H_{13}N_3O_7$. Lässt man Hydroäsculetin, als feines Pulver in einer Uhrschale ausgebreitet, über Ammoniak stehen, so nimmt es bald tiefvioletten Metallglanz an. Auch hier sorgt man wie früher für möglichst vollständige Umwandlung des Farbstoffes, doch darf man die Einwirkung des Ammoniaks meist nicht über 2—3 Tage fortsetzen, da sonst die Reaction zu weit geht, was man aus dem weniger rein blauen Farbenton einer in Wasser gelösten Probe erkennt. In Alkohol ist dieser Farbstoff, als Ammoniumsalz, unlöslich. Man nimmt ihn mit wenig Wasser auf, worin er mit schön blauer Farbe ohne Fluorescenz sehr löslich ist. Essigsäure fällt ihn in gut auswaschbaren braunrothen Flocken. Diese werden analysenrein ausgewaschen, dann getrocknet[1]) und mit absolutem Alkohol ausgekocht, welcher für den Fall, dass das Hydroäsculetin noch äsculetinhaltig war, Letzteres auszieht. Der getrocknete Farbstoff ist in den indifferenten organischen Lösungsmitteln fast unlöslich. Alkalien nehmen ihn mit schön blauer Farbe auf. Concentrirte Schwefelsäure löst blau. Wolle und Beizen färbt der Farbstoff nicht.

0.1885 g Sbst.: 0.3934 g CO_2, 0.075 g H_2O. — 0.1821 g Sbst.: 16.1 ccm N (18°, 780 mm). — 0.1753 g Sbst.: 16.9 ccm N (19°, 768 mm). — 0.1632 g Sbst.: 0.3361 g CO_2, 0.0681 g H_2O.

(Substanzen von 2 verschiedenen Darstellungen).

$C_{18}H_{13}N_3O_7$. Ber. C 56.40, H 3.34, N 10.96.
Gef. » 56.92, 56.19, » 4.46, 4.57, » 10.53, 11.20.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_{18}H_{13}N_3O_7$, welche man im Sinne der vorhergehenden Verbindungen vielleicht so interpretiren kann.



Obwohl die Formeln aller dieser Farbstoffe wohl noch nicht als definitiv feststehend gelten können, so stellen sie doch eine mit Rücksicht auf das schwierige Material erste Annäherung an ein Verständniss dieser Verbindungen dar.

Ihre Bildung dürfte sich dahin erklären lassen, dass in ihnen zunächst zwei Aesculetinreste durch die gleichzeitige Wirkung von Ammoniak und Luft durch Imid verkettet werden. In der hierdurch noch

[1]) Der nicht getrocknete Farbstoff ist in Alkohol löslich.

oxydabler gewordenen Verbindung würde alsdann der Luftsauerstoff alle noch freien Benzolwasserstoffe zu Hydroxyl oxydiren, wonach dann einerseits durch Wasserabspaltung Oxyazinbildung erfolgen, und ein oder zwei Hydroxyle noch durch Amid ersetzt werden würden. Allerdings liegt für diese Annahme bisher kein anderes als das vorstehend mitgetheilte Material vor [1]).

Um weitere Stützen für unsere Betrachtungen zu gewinnen, haben wir eine Anzahl Aesculetinverbindungen für die Fortsetzung dieser Versuche heranzuziehen begonnen, so das Methyläsculetin, die Aesculetin-β-carbonsäure und deren Ester, welche durch die schönen Arbeiten von v. Pechmann und v. Krafft [2]) auf synthetischem Wege zugänglich geworden sind. Hierbei hat sich die merkwürdige Thatsache ergeben, die auch schon in dem obigen Material zum Ausdruck kommt, dass keine der drei vorgenannten Verbindungen, ebenso wenig wie das Aesculetin selbst, mit Ammoniak Farbstoffe bezw. fluorescirende Farbstoffe liefert. Erst die Hydroproducte aller dieser Verbindungen, welche man mit nascirendem Wasserstoff oder Bisulfit erhält, zeigen wieder dieselben merkwürdigen Farben- bezw. Fluorescenz-Erscheinungen wie die Dihydroäsculetinsulfonsäure und das Hydroäsculetin. Wir gedenken, unsere Arbeit nach dieser Richtung hin demnächst fortzusetzen.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

---

403. Johannes Thiele und Carl Jaeger: Ueber Dioxyfluorescein.

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

(Eingegangen am 29. Juli 1901.)

Nachdem das Oxyhydrochinon durch seine Darstellung aus Chinon [3]) leicht zugänglich geworden war, haben wir dasselbe, wie es damals auch angekündigt war, genauer untersucht. Die Versuche sind seit einem Jahre beendet, äussere Gründe verzögerten die Publication; doch veranlasst uns die letzthin erschienene Mittheilung Liebermann's [4]) über Dioxyfluoresceïn, auch unsere Resultate mitzu-

---

[1]) Mit der Oreïnbildung hat die Bildung der vom Aesculetin sich ableitenden Farbstoffe die grösste Aehnlichkeit. Auch in den Oreïnen muss ein Stickstoffatom sicher als Imidstickstoff angenommen werden, da, wie ich gemeinsam mit Hrn. Paul Goldberger gefunden habe, die Oreïnbildung gerade so gut wie mit Ammoniak auch mit Aethylamin verläuft.

Liebermann.

[2]) Diese Berichte **34**, 423 [1901].

[3]) Diese Berichte **31**, 1247 [1898].

[4]) Diese Berichte **34**, 2299 [1901].

theilen, soweit sie nicht durch Liebermann's Publication überholt sind.

Dioxyfluoresceïn.

Zur Darstellung verfuhren wir wie Liebermann. Zur Reinigung des Rohproductes ist es aber vortheilhafter, nicht wie Liebermann aus verdünntem Alkohol zu krystallisiren, sondern die Schmelze mit 30-procentiger Schwefelsäure oder verdünnter Salzsäure auszukochen, aus der sich das Dioxyfluoresceïn beim Erkalten als hellbraunes Pulver abscheidet. Man zieht zur Entfernung von Schwefelsäure mit kochendem Wasser aus, wobei die Substanz dunkelbraun wird und etwas Cantharidenglanz annimmt. Durch Trocknen bei 105° wird der Körper ganz wasserfrei und rothbraun.

0.1926 g Sbst: 0.4658 g CO_2, 0.0577 H_2O.

$C_{20}H_{12}O_7$. Ber. C 65.93, H 3.29.
Gef. » 65.96, » 3.33.

Ammoniumsalz, $C_{20}H_{12}O_7.NH_3$. Lufttrocknes Dioxyfluoresceïn verwandelt sich neben Natronkalk und Chlorammonium in einigen Stunden vollständig in eine dunkelgrüne Masse des Ammoniumsalzes, während trocknes Dioxyfluoresceïn in der Hauptsache unverändert bleibt.

0.1617 g Sbst.: 5.4 ccm N (12°, 722 mm.)

$C_{20}H_{15}O_7N$. Ber. N 3.67. Gef. N 3.76.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich mit rothbrauner Farbe und prachtvoll dunkelgrüner, sehr starker Fluorescenz. Dioxyfluoresceïn löst sich in Natriumacetat zu einer gelbbraunen fluorescirenden Lösung, die aussieht wie die des Ammoniumsalzes und wohl das entsprechende Natriumsalz enthält.

Beide Lösungen werden durch Alkali fuchsinroth unter Verschwinden der Fluorescenz. Offenbar fluoresciren nur die Salze mit einem Aequ. Basis. Die anderen Eigenschaften des Dioxyfluoresceïns fanden wir wie Liebermann.

Dioxyfluoresceïntetraacetat. Dasselbe wurde dargestellt durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in der Kälte, oder durch Kochen mit Anhydrid. Die Eigenschaften fanden wir wie Liebermann, doch tritt schon von 200° ab Rothfärbung ein.

0.1676 g Sbst.: 0.3872 g CO_2, 0.0585 g H_2O. — 0.1959 g Sbst.: 0.4519 g CO_2, 0.0679 g H_2O.

$C_{28}H_{20}O_{11}$. Ber. C 63.15, H. 3.75,
Gef. » 63.00, 62.91, » 3.88, 3.86.

Dibromdioxyfluoresceïn.

Dioxyfluoresceïn, in der vierfachen Menge Eisessig suspendirt, wird mit 4 Atom-Gew. Brom in 20-procentiger Eisessiglösung eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die dunkelbraune Lösung scheidet beim Erkalten einen grossen Theil des Dibromdioxyfluoresceïns in braun-

schwarzen Krusten aus, durch Wasserzusatz fällt noch eine erhebliche Menge. Das trockne Rohproduct wird in wenig Alkohol heiss gelöst, dann versetzt man mit heissem Wasser bis zur leichten Trübung, filtrirt und lässt erkalten. Man erhält so ein rothes Pulver, das beim Trocknen grellroth wird und sich über 200°, ohne zu schmelzen, zersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser und verdünnter Schwefelsäure, in Eisessig und Essigester. Leicht löslich in Alkohol.

0.1350 g Sbst.: 0.0968 g AgBr.

$C_{20}H_{10}O_7Br_2$. Ber. Br 30.65. Gef. Br 30.51.

In Natriumacetat löst sich das Dibromderivat zu einer schwach grün fluorescirenden, eosinrothen Flüssigkeit, die auf Alkalizusatz ohne Fluorescenz fuchsinroth wird.

Ein Tetrabromid wurde nicht erhalten.

Condensation des Dioxyfluoresceïns mit concentrirter Schwefelsäure.

Man erhitzt Dioxyfluoresceïn mit dem 7- bis 8-fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure 2 Stunden auf 120° und fällt die tief dunkelviolette Lösung mit Wasser. Das je nach der mehr oder weniger feinen Vertheilung rothbraune bis violettschwarze Condensationsproduct wird zur Reinigung in das Acetat übergeführt (vergl. unten) und durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wiedergewonnen. Dunkles, mit violetter Farbe in Nitrobenzol, Eisessig, Anilin etwas lösliches Pulver. Der Körper sei als Violeïn bezeichnet.

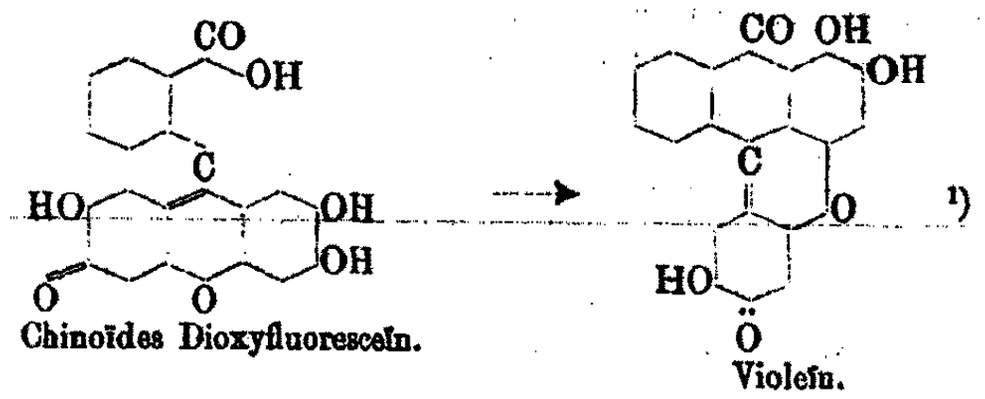
0.1513 g Sbst.: 0.3353 g CO_2, 0.0407 g H_2O.

$C_{20}H_{10}O_6$. Ber. C 69.36, H 2.89.

Gef. » 69.45, » 2.99.

Mit Alkalien bildet der Körper indigoblaue, im Ueberschuss des Alkalis schwer lösliche Salze.

Das Condensationsproduct ist offenbar ein dem Cörulein ähnliches Anthrachinonderivat. Unter der wahrscheinlichen Annahme, dass bei der Bildung des Dioxyfluoresceïns das eine zum Hydroxyl in *p*-Stellung befindliche H-Atom reagirt, entsteht das Violeïn nach der Gleichung:



Chinoïdes Dioxyfluorescein. Violeïn.

[1]) Der Eingriff des Carboxyls könnte natürlich auch an dem chinoïden Benzolkern erfolgt sein.

Triacetat, $C_{26}H_{16}O_9$. Das rohe Anthrachinonderivat wird mit der zwanzigfachen Menge Essigsäureanhydrid 6 Stunden gelinde gekocht. Man giesst in viel Wasser, löst den dunkelbraunen Niederschlag in möglichst wenig Essigester und fällt ihn mit Aether wieder aus. Durch mehrmalige Umfällung erhält man das Acetat so als dunkel braunviolettes Pulver.

0.1534 g Sbst.: 0.3711 CO_2, 0.0492 H_2O.

$C_{26}H_{16}O_9$. Ber. C 66.10, H 3.39.
Gef. » 65.96, » 3.56.

Das Acetat ist leicht löslich in Eisessig, Aceton, Essigester, Chloroform mit intensiv rothvioletter Farbe, sehr wenig löslich in Aether.

---

404. H. Ley: Ueber Oxyamidine.

(Dritte Mittheilung über Acylhydroxylamine.)[1]

[Aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 5. Juli 1901.)

Einleitung.

Die hier näher charakterisirten Hydroxylaminderivate gehören zur Klasse der Acylhydroxylamine: R.NH.OH, wo R ein Säureradical darstellt. Die Körper leiten sich von der tautomeren Form der Amidoxime (II)

I. $R.C\begin{cases}NH.R_I\\N.OH\end{cases}$ Amidoxime II. $R.C\begin{cases}NR_I\\NH.OH\end{cases}$ tautomere Form

dadurch ab, dass das Wasserstoffatom der primären Hydroxylamingruppe NH.OH durch ein Radical, Alphyl, ersetzt ist. Ihre Constitution ist demnach durch das Schema

$$R.C\begin{cases}NR_I\\NR_{II}.OH\end{cases}$$

ausdrückbar.

Für diese Körperklasse schlage ich den Namen Oxyamidine vor.

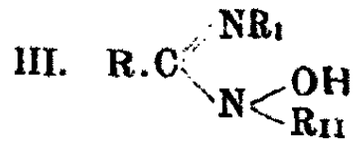
Die in dieser Arbeit beschriebenen Oxyamidine enthalten an Stelle des Radicals R_{II} sämmtlich die Benzylgruppe, während R und R_I aromatische Radicale darstellen. Die Oxyamidine sind durch Einwirkung von β-Benzylhydroxylamin auf die betreffenden Imidchloride

[1] Erste Mittheilung: diese Berichte 31, 240 [1900]; zweite Mittheilung: diese Berichte 31, 2190 [1900].

erhältlich, eine Reaction, die wie schon in der ersten Mittheilung erwähnt wurde[1]), durch folgende Formulirung wiederzugeben ist:

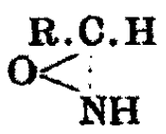
$$R.CCl{:}NR_I + H.NR_{II}.OH = R.C(:NR_I).N(OH).R_{II}.$$

Auf den ersten Blick hin möchte es erscheinen, als ob die obige, für die neue Körperklasse angenommene Formel die einzig mögliche sei; wie jedoch gezeigt werden soll, muss noch eine tautomere Nebenform mit einer Imidgruppe in Betracht gezogen werden. Von den verschiedenen construirbaren Formeln ist vielleicht die unter IIIa die plausibelste, welche eine der Iso-Form der Oxime IVa in gewisser Weise vergleichbare Atomgruppirung enthält.

III. 

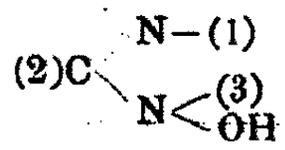
IIIa.

IV.

IVa. 

Zu der Berücksichtigung dieser oder einer ähnlichen tautomeren Nebenform zwingt das Verhalten des unten eingehend beschriebenen Quecksilbersalzes, welches nach allen Reactionen sich wie ein Körper mit Quecksilberstickstoffbindung, gewissen Quecksilbersäureimiden vergleichbar, verhält. Die weitere Lösung dieser Tautomeriefragen bei den Oxyamidinen soll durch eingehende Alkylirungsversuche angebahnt werden.

Zu einer, wie mir scheint, eindeutigen Bezeichnungsweise der Oxyamidine gelangt man, indem man das für die Körper charakteristische Schema zu Grunde legt:



und die drei Stellen, welche von Substituenten besetzt werden können, mit Zahlen bezeichnet. Danach würde das unter III genannte Oxyamidin als 1-R_I-2-R-3-R_{II}-Oxyamidin anzusprechen sein. Wird auch das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch ein Radical R_{III} besetzt, so wäre dieser Körper als R_{III}-Ester des 1-R_I-2-R-3-R_{II}-Oxyamidins zu benennen.

Charakteristik der Oxyamidine.

1. Nachdem schon das Hydroxylamin selbst wenn auch schwach saure Eigenschaften besitzt[2]), war vorauszusehen, dass diese Klasse

[1]) Diese Berichte 31, 243 [1898].

[2]) s. Winkelblech, Zeitschr. für phys. Chem. 36, 575.

von Acylhydroxylaminen bei gleichzeitiger Anwesenheit der Imidogruppe NR^{II} zu den amphoteren Elektrolyten[1]) gehören. Der Versuch ergab, dass die sauren Eigenschaften der Oxyamidine äusserst gering sind. Der später genauer beschriebene Phenylkörper (unter A) löst sich in Natronlauge nur in Spuren, sodass nur eine minimale Salzbildung eingetreten sein kann; es wurde deshalb auch auf eine genaue Bestimmung der Grössenordnung der Salzbildung verzichtet. Auch die basischen Eigenschaften sind nur sehr gering. Der Phenylkörper ist eine etwa 4-mal schwächere Base als Anilin, wie sich aus der Messung der Hydrolyse des Chlorhydrats der Base ergab.

Die Chlorhydrate der Basen sind durch verhältnissmässig grosse Schwerlöslichkeit ausgezeichnet.

Bei dem sehr wenig ausgesprochenen Säurecharakter der Oxyamidine überrascht auf den ersten Blick die grosse Beständigkeit gewisser

2. Metallverbindungen.

Die Eigenschaften der Metallsalze der Oxyamidine machen es sehr wahrscheinlich, dass zwei Reihen von Metallverbindungea in Betracht gezogen werden müssen:

wonach das Metall Me^{I} 1. am Sauerstoff, 2. am Stickstoff der Imidgruppe (vergl. Formel IIIa) gebunden sein kann. Auf den ersten Typus sind wohl sicher die durch Wasser so gut wie völlig hydrolysirten, aber in festem Zustande erhältlichen Alkalisalze, z. B. Natriumsalze, zu beziehen, während die Eigenschaften der Mercurisalze dafür sprechen, dass eine Metallstickstoffbindung vorliegt, wofür Formel 2 vielleicht der beste Ausdruck ist. Die unten näher beschriebene Quecksilberverbindung des Phenylkörpers (unter A) wird in alkoholisch-wässriger Lösung selbst in der Hitze durch Natron intact gelassen. Die Quecksilber-Ionenconcentration ist demnach enorm gering, ganz wie bei den Quecksilberverbindungen mit Metallstickstoffbindung z. B. den Quecksilbersäureimiden. Ein Quecksilbersauerstoffsalz einer sehr schwachen Säure, der Formel 1 entsprechend, müsste wegen der geringen Atomaffinität zwischen Quecksilber und Sauerstoff leicht zerlegt werden (s. H. Ley und H. Kissel, diese Berichte 32, 1357 [1899]).

Ausser dem erwähnten Quecksilbersalze $Hg(C_{20}H_{17}N_2O)_2$ wurde noch ein Doppelsalz mit Quecksilberacetat

$$Hg(C_{20}H_{17}N_2O)_2\,Hg(C_2H_3O_2)_2$$

erhalten; aus diesem Salze ist die Hälfte des Metalles durch Natron fällbar.

---

[1]) s. Bredig, Zeitschr. f. Elektrochemie 6, 33.

Sehr charakteristisch sind für die Oxyamidine ferner die Salze des Kupfers, Kobalts und Nickels, welche leicht erhalten werden, wenn die alkoholische Lösung der Oxyamidine mit einer alkoholischen oder concentrirt wässrigen Lösung der betreffenden Metallacetate versetzt wird. Die Verbindungen besitzen wie das Quecksilberderivat die Form wirklicher Salze: $Me^{II}Ac_2$, wo Ac das Anion der Oxyamidine bedeutet, und fallen durch ihre Farbe auf, welche ganz abweichend von der den normalen Salzen, z. B. den Acetaten, eigenen Färbung ist; so sind die Kupfersalze durchweg von brauner bis rothbrauner Farbe. Letztere Verbindungen sind ebenfalls durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet; in heisser alkoholischer Lösung werden sie selbst durch alkoholisches Kali nicht zerlegt. Ueber die Constitution der Kupfer-(und auch der Nickel- und Kobalt-)Salze lässt sich nichts Sicheres aussagen, da das Kupfer sowohl eine beträchtliche Atomaffinität zum Sauerstoff als auch zum Stickstoff besitzt, was einerseits durch die Existenz von alkalibeständigen Kupferoxysäuren, z. B. Kupferweinsäuren, andererseits von Salzen mit wohl unzweifelhafter Metallstickstoffbindung, wie Glycocollesterkupfer, Biguanidkupfer u. a. wahrscheinlich gemacht wird.

Zur Erkennung der Oxyamidine lassen sich ferner noch zwei auf Bildung von Metallverbindungen beruhende Reactionen heranziehen, nämlich

a) die Eisenchloridreaction, welche in alkoholischer Lösung mit blauer, in ätherischer mit meist bordeauxrother Farbe auftritt.

b) Wird die alkoholische Lösung der Oxyamidine mit Manganacetat versetzt, so tritt ebenfalls eine intensive, meist braune bis braunschwarze Färbung auf.

3. Die Fluorescenzreaction. Werden die Oxyamidine in Chloroformlösung mit einer ebensolchen Lösung von Pikrylchlorid schwach erwärmt, so entsteht eine gelbe Lösung, welche prächtige, grüne Fluorescenz zeigt. Diese Reaction ist allen bisher untersuchten Oxyamidinen eigen, beim Phenylkörper tritt sie besonders stark auf. Es genügen schon Spuren des Oxyamidins, da ja bekanntlich mit steigender Verdünnung die Erscheinung der Fluorescenz an Deutlichkeit zunimmt.

Die Reaction beruht auf der Bildung eines Pikryläthers, der beim Phenylkörper isolirt wurde, und dem die Formel:

$$C_6H_5.C\begin{matrix}<N.C_6H_5\\ <N(C_7H_7).O.C_6H_2(NO_2)_3\end{matrix}$$

zukommt. Dieser Aether bildet mit Chloroform ein Anlagerungsproduct, welches ebenfalls isolirbar ist und später eingehend beschrieben werden soll.

Höchst wahrscheinlich ist nur dieses Anlagerungsproduct durch die intensive Fluorescenz ausgezeichnet und der Vorgang der Addition

des Lösungsmittels, Chloroform, zum Molekül des Oxyamidins mit jenem optischen Verhalten in einem genetischen Zusammenhange. Ueber die Fluorescenzreaction soll in Kürze Weiteres berichtet werden.

4. In Folge der Anwesenheit der secundären Hydroxylamingruppe NR.OH kommt den Oxyamidinen reducirende Wirkung zu. Eine ammoniakalische Silbernitratlösung wird in der Wärme augenblicklich reducirt.

Die vorhin erwähnte Thatsache, dass höchst wahrscheinlich die Salze der Oxyamidine auf zwei verschiedene Typen zu beziehen sind, liess es nicht ausgeschlossen erscheinen, dass auch zwei Reihen von Estern, Sauerstoff- und Stickstoff-Ester der Oxyamidine, darstellbar sind. Wie der hierzu ausgeführte Versuch lehrte, konnte beim Phenylkörper bis jetzt mit Bestimmtheit nur ein Benzylester — wahrscheinlich ein Sauerstoffester — isolirt werden; doch sind Anzeichen vorhanden, dass auch noch ein zweiter Ester existirt.

Specieller Theil.

A. 1.2-Phenyl-3-Benzyloxyamidin.

Die Darstellung des Körpers wurde schon in der früheren Mittheilung gegeben[1]). Bei häufiger Präparirung des Oxyamidins haben sich dabei einige Modificationen als zweckmässig herausgestellt:

Benzanilidimidchlorid wurde nach Wallach's Vorschrift[2]) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzanilid erhalten. Es erwies sich rathsam, nach dem Abdestilliren des gebildeten Phosphoroxychlorids das zurückbleibende, unreine Imidchlorid ebenfalls im Vacuum zu destilliren und nicht, wie Wallach vorschreibt, es aus Petroläther umzukrystallisiren. Das Imidchlorid siedet unter 10 mm Druck bei 182—184° und geht als gelbliches, bald erstarrendes Oel in die Vorlage über. Wie zu erwarten, ist dieses erstarrte Product weit weniger gegen Luftfeuchtigkeit empfindlich als das aus Petroläther krystallisirte und dadurch in feiner vertheiltem Zustande erhaltene.

Zur Darstellung des Oxyamidins lässt man zweckmässig einen Ueberschuss von Hydroxylamin in Reaction treten; es kamen etwa 2 Mol. desselben auf 1 Mol. Chlorid in Anwendung: Je 9.6 g salzsaures β-Benzylhydroxylamin[3]) wurden mit einer alkoholischen Natriumäthylatlösung (aus 1.4 g Natrium bereitet) versetzt. Ohne dass vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt war, wurde eine ätherische Lösung von 6.6 g Benzanilidimidchlorid zugegeben und zwar in kleinen Por-

[1]) H. Ley, diese Berichte 31, 243 [1898].
[2]) Ann. d. Chem. 184, 79.
[3]) nach Behrend, Ann. d. Chem. 263, 191, dargestellt.

tionen unter anfänglichem Kühlen unter dem Wasserstrahl. Nach etwa 10-stündigem Stehen wird das Lösungsmittel im Vacuum bei 25—30° grösstentheils abgedampft, der Rückstand mit ca. 50 ccm Wasser versetzt und ausgeäthert. Ein Theil des Oxyamidins geht in den Aether, ein anderer verbleibt als Chlorhydrat in der wässrigen Lösung und scheidet sich daraus allmählich in grossen Krystallen ab, die fast chemisch rein sind. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels das freie Oxyamidin theils in Form von Krystallen, theils eines erst allmählich krystallisirenden Oeles. Zur Reinigung wird das Rohproduct in heissem Essigester gelöst und mit Ligroïn bis zur beginnenden Trübung versetzt; nach kurzer Zeit krystallisirt das Oxyamidin in Form prächtiger, häufig centimeterlanger, stark lichtbrechender Nadeln.

Will man auch das gleichzeitig erhaltene Chlorhydrat in die freie Base überführen, so braucht man es nur mit wässrigem Natron zu zersetzen und das Product aus den genannten Solventien zu krystallisiren.

Einige Male wurde auch der Umweg über das Kupfersalz zur Reinigung benutzt. Das direct erhaltene Rohproduct wurde in alkoholischer Lösung mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von Kupferacetat versetzt, die ausgeschiedenen Krystalle gesammelt und in gewöhnlichem Alkohol suspendirt. Durch mehrstündiges Behandeln mit Schwefelwasserstoff lässt sich das Kupfersalz vollständig zersetzen und die Base in den Alkohol bringen. Durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit viel Wasser fällt das Oxyamidin fast rein aus.

Die Eigenschaften dieses Oxyamidins sind schon in der früheren Arbeit angegeben[1]; der Schmelzpunkt eines wiederholt umkrystallisirten Präparates wurde bei 150° gefunden (früher 148°).

Eisenreaction in alkoholischer Lösung: blau, in ätherischer Lösung: roth. Manganreaction: grünschwarz.

Die Säureeigenschaften sind äusserst gering, $^1/_{10}$-*n*-Natron vermag nur geringe, durch die Eisenreaction erkennbare Mengen des Oxyamidins zu lösen. Metallisches Natrium reagirt auf die absolut benzolische Lösung unter deutlicher Wasserstoffentwickelung.

Wie erwähnt, besitzt der neue Körper deutliche basische Eigenschaften, welche die sauren beträchtlich übertreffen. Wir erhalten hierüber durch Untersuchung des

Chlorhydrates des Oxyamidins

Aufschluss.

Dieser schon bei der Darstellung auftretende Körper wird erhalten durch einfaches Lösen der Base in warmer, ca. 10-procentiger

[1]) Diese Berichte 31, 243 [1898].

Salzsäure. Beim Erkalten krystallisirt nach kurzer Zeit das Salz in Form prächtiger, stark lichtbrechender Nadeln aus, die in Wasser schwer löslich sind. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird das Salz von den letzten Spuren anhaftender Salzsäure befreit.

0.2859 g Sbst.: 0.1200 AgCl.

$C_{20}H_{19}N_2OCl$. Ber. Cl 10.49. Gef. Cl 10.38.

Das Salz schmilzt bei 194° unter Gasentwickelung. Die Schmelze färbt sich nach kurzer Zeit blaugrün. Die wässrige Lösung reagirt gegen Lakmus deutlich sauer, wodurch Hydrolyse und damit die schwach basische Natur des Oxyamidins angezeigt wird. Durch Bestimmung der Leitfähigkeit lässt sich die Hydrolyse nach bekannten Regeln berechnen.

Bezeichnet:

x den Grad der Hydrolyse,

μ_v die wirklich beobachtete Leitfähigkeit bei der Verdünnung v Litern,

μ'_v die unter der Annahme berechnete Leitfähigkeit, dass das Salz nicht hydrolytisch gespalten ist, ferner

$\mu_{HCl} = 383$ die Leitfähigkeit der abgespaltenen Salzsäure,

so ist bekanntlich: $x = \frac{\mu_v - \mu'_v}{383 - \mu'_v}$

und nach Arrhenius[1]) $\frac{v(1-x)}{x^2} = \frac{K_3}{K_4} = \frac{\text{Dissociationsconstante d. Base}}{\text{Dissociationsconstante d. Wassers}}$.

μ'_v wurde geschätzt, indem die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations $C_{20}H_{19}N_2O = 23$ gesetzt wurde, d. h. gleich der des Kations der Chininsalze: $C_{20}H_{27}N_2O_3$, dessen Wanderungsgeschwindigkeit von Bredig[2]) gemessen wurde. Die Leitfähigkeitswerthe sind in reciproken Siemens-Einheiten angegeben und beziehen sich auf 25°. Die specifische Leitfähigkeit des Wassers, welche bei den μ_v-Werthen nicht berücksichtigt wurde, war 0.8×10^{-6}.

v	μ_v	μ'_v	x	$\frac{K_3}{K_4}$
126	116.6	85	0.106	10.2×10^3
256	130.7	87	0.148	10.1×10^3
512	148.0	89	0.201	10.2×10^3
			Mittel	10.2×10^3

Demnach ist die vorliegende Base ca. 4-mal schwächer als Anilin, für welches Bredig[3]) $\frac{K_3}{K_4} = 41 \times 10^3$ ermittelte.

[1]) Zeitschr. für phys. Chem. 5, 17.
[2]) Zeitschr. für phys. Chem. 13, 231.
[3]) Zeitschr. für phys. Chem. 13, 322.

Das Platindoppelsalz fällt in Form eines gelbbraunen, bald erstarrenden Oeles aus, wenn eine Lösung des salzsauren oder freien Oxyamidins mit Chlorwasserstoffplatinchloridlösung versetzt wird. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man das Doppelsalz in kleinen, braunen, anscheinend oktaëdrischen Krystallen.

Das Kupfersalz wurde schon in der früheren Mittheilung[1]) beschrieben. Das Salz zersetzt sich selbst beim Kochen mit alkoholischem Kali nicht merklich. Durch Salzsäure wird es zersetzt. Beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer Suspension erfolgt Spaltung unter glatter Rückbildung des Oxyamidins.

Das Kobaltsalz, aus dem Benzenyloxyamidin und Kobaltacetat in alkoholischer Lösung erhalten, bildet mikroskopische Nädelchen und Blättchen von olivgrüner Farbe, welche in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich sind.

0.7000 g Sbst.: 0.1655 g $CoSO_4$.

$(C_{20}H_{17}N_3O)_2Co$. Ber. Co 8.93. Gef. Co 9.00.

Das analog dargestellte Nickelsalz bildet gelbe Nädelchen und verhält sich Lösungsmitteln gegenüber ähnlich wie das vorige Salz.

Quecksilbersalze. 1.5 g Oxyamidin wurden in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1.6 g Quecksilberacetat in wenig Wasser versetzt. Sofort scheidet sich ein gelber, krystallinischer Körper aus, der durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden kann. Das Salz bildet kleine, hellgelbe Nädelchen vom Schmp. 142°. Nach der Analyse ist der Körper ein Doppelsalz aus Quecksilber-Oxyamidin + Quecksilberacetat, der Formel:

$$Hg(C_{20}H_{17}N_3O)_2,\ Hg(C_2H_3O_2)_2$$

entsprechend.

0.2005 g Sbst.: 0.0835 g HgS. — 0.3981 g Sbst.: 0.1659 g HgS. — 0.3179 g Sbst.: 14.0 ccm N (19°, 748 mm).

$(C_{20}H_{17}N_3O)_2Hg + (C_2H_3O_2)_2Hg$. Ber. Hg 35.71, N 5.00.
Gef. » 35.90, 35.94, » 4.98.

Das Salz ist in Wasser schwer löslich, löst sich jedoch leicht in verdünntem Alkohol; wird letztere Lösung mit überschüssigem Natron versetzt, so fällt Quecksilberoxyd aus, im Filtrat vom Letzteren ist jedoch durch Schwefelwasserstoff ebenfalls noch Quecksilber fällbar. Es wird nur die dem Acetat entsprechende Menge Quecksilber durch Natron ausgefällt, während das eigentliche Quecksilberoxyamidin in Folge der geringen Quecksilber-Ionenconcentration durch dieses Reagens nicht zersetzt wird.

Letzteres Salz wird auf folgende Weise gewonnen: 1.5 g Oxyamidin wurden in alkoholischer Lösung mit einer wässrigen Lösung

[1]) Diese Berichte 31, 244 [1898].

von 0.7 g Sublimat versetzt und zu dem heissen Gemisch langsam 7.5 ccm $^1/_1$-*n*.-Natronlauge (ber. 5.0 ccm) fliessen gelassen. Aus der stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten in fast quantitativer Ausbeute die glänzenden Nadeln des Salzes aus.

0.2914 g Sbst.: 0.0816 g HgS.

$(C_{20}H_{17}N_2O)_2Hg$. Ber. Hg 24.94. Gef. Hg 24.20.

Das Quecksilbersalz bildet Nadeln von einem etwas dunklerem Gelb als es dem vorigen Salze eigen ist. In seinem Löslichkeitsverhältnisse gleicht es dem Vorigen. Mit der mehrfach erwähnten grossen Beständigkeit des Salzes ist am besten die Annahme einer Metall-Stickstoffbindung vereinbar.

Die eingangs erwähnte Benzylirung des Oxyamidins wurde in folgender Weise ausgeführt: 3 g Oxyamidin wurden in alkoholischer Lösung mit der berechneten (aus 0.20 g Natrium bereiteten) Menge Natriumäthylat, ferner mit 0.9 g Benzylchlorid versetzt und die Mischung ca. 1 Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Verjagen des Alkohols und Verdünnen des Rückstandes mit Wasser wurde das Rohproduct aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Nach der Analyse erwies sich der Körper als der gesuchte Benzyläther.

0.0794 g Sbst.: 5.0 ccm N (20°, 748 mm). — 0.1232 g Sbst.: 8.2 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{27}H_{24}N_2O$. Ber. N 7.14. Gef. N 7.09, 7.39.

Der Körper stellt weisse Nädelchen vom Schmp. 99° dar und giebt nicht mehr die Eisenchloridreaction. Der niedrige Schmelzpunkt deutet wohl darauf hin, dass ein Sauerstoffäther vorliegt, was auch von vornherein zu erwarten war.

Es sei erwähnt, dass bei Wiederholung des Versuches neben diesem Aether noch ein zweiter, höher, bei 163° schmelzender, in Blättchen krystallisirender Körper erhalten wurde, dessen Analyse ebenfalls auf ein Benzylirungsproduct annähernd stimmende Zahlen ergab. Ob hier etwa ein isomerer Stickstoffäther vorliegt, soll durch einen in grösserem Maassstabe ausgeführten Versuch entschieden werden.

Der Pikryläther des Oxyamidins entsteht glatt durch Erhitzen desselben mit Pikrylchlorid in alkoholischer Lösung. 3 g Oxyamidin wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2.5 g Pikrylchlorid in 40 ccm Alkohol ca. $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei intensive Rothfärbung eintritt. Nach dem Erkalten scheidet sich die gesuchte Verbindung in prächtigen, anscheinend oktaëdrischen Krystallen von orangerother Farbe und grünlichem Oberflächenschimmer aus.

0.0995 g Sbst.: 11.75 ccm N (19.5°, 755 mm). — 0.1880 g Sbst.: 21.9 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{26}H_{19}N_5O_7$. Ber. N 13.64. Gef. N 13.90, 13.88.

Die Krystalle schmelzen bei 130–131° unter schwacher Verpuffung und totaler Zersetzung. Der Körper löst sich leicht in Chloroform, wenig in Alkohol. Erstere Lösung zeigt bei grosser Verdünnung prächtige, grüne Fluorescenz, während die alkoholische Lösung diese Eigenschaft nur in sehr geringem Grade theilt. Die eingangs erwähnte Fluorescenzreaction der Oxyamidine ist daher stets in chloroformischer Lösung vorzunehmen. Die Abhängigkeit der Fluorescenzerscheinung von der Natur des Lösungsmittels soll bei den Oxyamidinen eingehender studirt werden.

B. Ueber einige andere Oxyamidine.

Zur Charakterisirung dieser Körperklasse habe ich durch Variation des Radicals R_1 noch einige weitere Repräsentanten der Oxyamidine dargestellt. Dieselben seien in Kürze beschrieben.

a) 1-*o*-Tolyl-2-Phenyl-3-Benzyloxyamidin

wurde in ganz analoger Weise wie das erst beschriebene Oxyamidin aus Benz-*o*-toluidimidchlorid erhalten. Da der Körper weniger gut krystallisirt, wurde auf seine Isolirung verzichtet und derselbe nur durch das Kupfersalz charakterisirt. Dasselbe bildet broncefarbige Blättchen, welche in Alkohol schwer löslich sind.

0.2789 g Sbst.: 0.0328 g CuO.

$(C_{21}H_{19}N_2O)_2Cu$. Ber. Cu 9.17. Gef. Cu 9.39.

Durch Zersetzen des Kupfersalzes in alkoholischer Lösung durch Schwefelwasserstoff erhält man das freie Oxyamidin, welches blaue Eisenchloridreaction giebt.

b) 1-*m*-Nitrophenyl-2-Phenyl-3-Benzyloxyamidin.

Benzoyl-*m*-nitranilin wurde nach der bekannten Vorschrift[1]) aus *m*-Nitranilin und Benzoylchlorid in ätherischer Lösung unter Benutzung von Pottasche als Bindungsmittel für die entstehende Salzsäure dargestellt. Schmp. 157° (nach Bell, diese Berichte 7, 498 [1874]: 155.5°).

Das Imidchlorid wird aus dem vorigen Körper leicht und in guter Ausbeute nach Wallach's Vorschrift erhalten. Dasselbe bildet weisse Täfelchen vom Schmp. 80—82°, welche in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Zwecks Analyse wurde das Chlorid mit verdünntem Alkohol zersetzt und die entstandene Salzsäure mit $^1/_{10}$-*n*.-Silbernitrat titrirt.

0.3174 g Sbst.: 12.25 ccm $^1/_{10}$-*n*.-Silbernitrat.

$C_{13}H_9O_2N_2Cl$. Ber. Cl 13.63. Gef. Cl 13.70.

[1]) s. V. Meyer und P. Jacobson, Lehrb. II, 554.

Eine aus 6.4 g salzsaurem β-Benzylhydroxylamin und 0.9 g Natrium wie unter A dargestellte Lösung der Base wurde mit einer Lösung von 5.2 g des Chlorids in absolutem Aether versetzt, worauf sich das Gemisch deutlich roth färbte. Nach 10-stündigem Stehen wurde der grösste Theil der Lösungsmittel bei 25 – 30° im Vacuum abdestillirt und der Rückstand in der Kälte mit Wasser versetzt, wodurch sich das Oxyamidin meist sofort oder nach kurzem Verweilen in der Kälte im festen Zustande abschied. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigester lässt es sich leicht reinigen.

0.1636 g Sbst.: 0.4150 g CO_2, 0.0642 g H_2O. — 0.1245 g Sbst.: 13.5 ccm N (21°, 751 mm). — 0.1677 g Sbst.: 18.2 ccm N (22°, 753 mm).

$C_{20}H_{17}N_3O_3$. Ber. C 69.17, H 4.90, N 12.10.
Gef. » 69.18, » 4.40, » 12.20, 11.93.

Das Oxyamidin bildet Nadeln von prächtiger goldblonder Farbe und schmilzt bei 171°. In Alkohol, Benzol und Essigester löst es sich in der Kälte wenig, in der Hitze in beträchtlicher Menge auf, in Aether ist es wenig, in Wasser nicht löslich. Fluorescenzreaction: deutlich grün. Eisenreaction: in alkoholischer Lösung: blauviolet, in benzolischer Lösung: roth. Manganreaction: dunkelbraun.

Das Kupfersalz bildet braunrothe Blättchen.

Das wie oben angegeben erhaltene Kobaltsalz besteht aus braunen, mikroskopischen Nadeln, die in Alkohol schwer löslich sind.

0.3022 g Sbst.: 0.0628 g $CoSO_4$.

$(C_{20}H_{16}N_3O_3)_2Co$. Ber. Co 7.86. Gef. Co 7.91.

Das Nickelsalz ist ein hell orangegelber, krystallinischer Niederschlag und ebenfalls in den organischen Lösungsmitteln sehr wenig löslich.

0.5093 g Sbst.: 0.0496 g NiO.

$(C_{20}H_{16}N_3O_3)_2Ni$. Ber. Ni 7.86. Gef. Ni 7.69.

Durch Erwärmen des Oxyamidins mit wässriger Salzsäure wird ein schwer lösliches, farbloses Chlorhydrat gebildet.

c) 1-β-Naphtyl-2-Phenyl-3-Benzyloxyamidin.

Benzoyl-β-Naphtylamin, in derselben Weise wie Benzoylnitranilin dargestellt, bildete weisse Nadeln vom Schmp. 161° (nach Klopsch, diese Berichte 18, 1585 [1885]: 157°).

Das Imidchlorid ist schon von Just [1]) beschrieben worden, dessen Angaben ich bestätigen konnte.

Das Oxyamidin wurde in derselben Weise wie das Vorige dargestellt. Es bildet, aus Essigester umkrystallisirt, schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 175° und gleicht in seinen Löslichkeitsverhältnissen dem vorigen Oxyamidin. Eisenreaction in alkoholischer Lösung:

[1]) Diese Berichte 19, 983 [1886].

blau. Mangaureaction: braunschwarz. Die Fluorescenzreaction ist nicht so deutlich wie bei dem Phenylkörper.

0.1511 g Sbst.: 10.5 ccm N (22°, 755 mm). — 0.1623 g Sbst.: 11.8 ccm N (22°, 754 mm).

$C_{24}H_{20}N_2O$. Ber. N 7.95. Gef. N 7.82, 8.17.

Kupfersalz: rothbraune, broncefarbige Blättchen, die in kochendem Alkohol unlöslich sind.

0.3527 g Sbst.: 0.0361 g CuO.

$(C_{24}H_{19}N_2O)_2Cu$. Ber. Cu 8.31. Gef. Cu 8.18.

Das Kobaltsalz bildet grüne mikroskopische Krystalle.

Die Versuche werden nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

---

405. R. F. Weinland und W. Stille: Ueber Substitution von Sauerstoff durch Fluor in den Jodoverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München.]

(Eingegangen am 5. August 1901.)

In Gemeinschaft mit O. Lauenstein hatte der Eine von uns[1]) früher beobachtet, dass in den Jodaten durch Einwirkung von Flussäure 1 Atom Sauerstoff durch 2 Atome Fluor ersetzt wird; so entsteht z. B. aus Kaliumjodat das gut krystallisirende Kaliumdifluorjodat, JO_2Fl_2K.

Im Anschluss hieran haben wir die von Willgerodt[2]) entdeckten Jodoverbindungen, welche man als Derivate der Jodsäure ansehen kann, auf die Vertretbarkeit von Sauerstoff durch Fluor untersucht und gefunden, dass auch in diesen 1 Atom Sauerstoff gegen 2 Atome Fluor ausgetauscht wird, z. B. lässt sich aus dem Jodobenzol das Benzoljodofluorid, $C_6H_5.JOFl_2$, erhalten.

Man löst zur Darstellung dieser Körper die betreffende Jodoverbindung in etwa 40-procentiger Flusssäure in der Hitze bis zur Sättigung auf und lässt erkalten. Dabei scheidet sich das Fluorderivat in reichlicher Menge aus. Man saugt es auf einem Platin-Gooch-Tiegel[3]) ab, presst es, ohne die Krystalle zu zerdrücken, zwischen Filtrirpapier und bringt es sogleich auf Platin über Schwefelsäure.

Die Jodofluoride sind in trockner Luft ziemlich beständig, in feuchter Luft dagegen werden die glänzenden Kryställchen allmählich

---

[1]) Weinland und Lauenstein, Ueber Fluorjodate; diese Berichte 30, 866 [1897]; Zeitschr. für anorg. Chem. 20, 30 [1899].

[2]) Diese Berichte 26, 357 [1893].

[3]) Nach Neubauer von W. C. Heräus in Hanau.

trübe, in Folge hydrolytischer Spaltung in Jodoverbindung und Fluorwasserstoff:

$$C_6H_5.JOFl_2 + H_2O = C_6H_5.JO_2 + 2\,HFl.$$

Dieser Zerfall findet beim Uebergiessen der Krystalle mit Wasser sogleich statt, sie werden trübe, und man erhält beim Erhitzen eine stark flusssaure Lösung. Titrirt man hierin die Flusssäure, so findet man die dem Fluorgehalt der Verbindung entsprechende Menge davon, die Hydrolyse ist also vollständig. In zerriebenem Zustande sind die Körper auch über Schwefelsäure nicht beständig, sie riechen fortwährend nach Fluorwasserstoff, und nach einigen Tagen sind sie vollständig in die entsprechenden Jodoverbindungen übergegangen.

Die Jodofluoride zeigen dem Wasser gegenüber die Löslichkeitsverhältnisse der Jodoverbindungen.

Behandelt man die Körper mit warmem Wasser, so giebt das Filtrat mit Calciumchlorid eine Fällung von Calciumfluorid.

Fügt man zu der (im Wasserbad bereiteten) Lösung Jodkalium und Salzsäure, so scheidet sich eine 2 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Jod aus.

Erhitzt man die Jodofluoride auf Platinblech, so verpuffen sie, aber weniger heftig als die Jodoverbindungen. Auch beim Uebergiessen mit Schwefelsäure erfolgt Verpuffung. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen findet bei einigen Verpuffung, beim *o*-Toluoljodofluorid nur lebhafte Zersetzung statt. Die Verpuffungspunkte der Jodofluoride liegen im Allgemeinen etwas niedriger als die der entsprechenden Jodoverbindungen.

1. Benzoljodofluorid, $C_6H_5.JOFl_2$.

Diese Verbindung bildet, aus warm gesättigter Lösung ausgeschieden, wie das Jodobenzol farblose, glänzende, verfilzte Nadeln. Die Mutterlauge liefert den Körper in grossen, flachen Prismen.

Verpuffungspunkt: 216° (Jodobenzol 237°).

$C_6H_5JOFl_2$. Ber. J 49.19, O 12.41, Fl 14.73.
Gef. » 49.26, » 12.5, 12.7, » 14.6, 14.4.

2. *o*-Toluoljodofluorid, $C_6H_4(CH_3).JOFl_2$.

Dieses Jodofluorid krystallisirt besser als das entsprechende Jodotoluol. Es bildet zu Blättern vereinigte, farblose, körnige Kryställchen. Von den bis jetzt von uns erhaltenen Jodofluoriden ist dieses das beständigste, vermuthlich wegen der grösseren Derbheit seiner Krystalle.

Es verpufft auf dem Platinblech, beim Erhitzen im Schmelzröhrchen jedoch fängt es bei 120° zu schmelzen an, bei 170° be-

ginnt eine lebhafte Gasentwickelung, bei 190° ist die Zersetzung vollständig.

$C_7H_7JOFl_2$. Ber. O 11.77, Fl 13.98.
Gef. » 11.85, » 14.13, 14.04.

3. *p*-Toluoljodofluorid.

Das *p*-Toluoljodofluorid krystallisirt sehr leicht in schönen, glänzenden Nadeln. Verpuffungspunkt: 206° (*p*-Jodotoluol nach Willgerodt [1]) 228°, nach Bamberger und Hill [2]) 221°). Bei sehr schnellem Erhitzen fanden wir den Verpuffungspunkt einmal bei 198°.

$C_7H_7JOFl_2$. Ber. O 11.77, Fl 13.98.
Gef. » 11.6, 12.1, » 13.9, 13.7.

München, 4. August 1901.

406. R. F. Weinland und Fr. Schlegelmilch: Ueber Doppelsalze des Antimonpentachlorids.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München.]

(Eingegangen am 5. August 1901.)

Die im periodischen System benachbarten Elemente Zinn und Antimon zeigen bekanntlich in vieler Hinsicht grosse Aehnlichkeit; es war daher möglich, dass die für das Zinntetrachlorid charakteristische Fähigkeit, sich mit positiven Metallchloriden zu verbinden, auch bei dem entsprechenden Antimonpentachlorid sich zeigen werde. Dies ist in der That der Fall; wir fanden, dass auch das Antimonpentachlorid zur Bildung von Doppelsalzen grosse Neigung besitzt.

Derartige Salze schienen bis jetzt nicht dargestellt worden zu sein; in der Zusammenstellung der Chlorosalze von A. Werner [3]) ist kein solches Salz aufgeführt, auch nicht in den Handbüchern von Gmelin-Kraut und Dammer. Aus der kürzlich erschienenen Abhandlung von H. L. Wells und F. J. Metzger [4]) über Antimontrifluorid-Caesiumfluorid-Doppelsalze und einige andere Antimondoppelhaloïde ersahen wir jedoch, dass ein Antimonpentachlorid-

[1]) l. c. [2]) Diese Berichte 33, 533 [1900].
[3]) Zeitschr. für anorgan. Chem. 19, 158 [1898].
[4]) Sillim. Americ. Journ. of Science 11, 451 [1901]. (Juniheft); Chem. Centralbl. 1901, II., 166.

Caesiumchlorid der Formel $SbCl_5.CsCl$ von Setterberg [1]) bereits früher (1882) erhalten worden war. Wells und Metzger constatirten auf's Neue seine Existenz und Formel.

Den bis jetzt von uns beobachteten Verbindungen des Antimonpentachlorids mit Kalium-, Ammonium-, Calcium- und Magnesium-Chlorid kommen folgende Formeln zu:

$SbCl_5.SbCl_4(OH).2\,KCl$ oder $SbCl_6K.SbCl_5(OH)K$,

$SbCl_5.SbCl_4(OH).2\,NH_4Cl$ oder $SbCl_6NH_4.SbCl_5(OH)NH_4$,

$SbCl_5.SbCl_4(OH).CaCl_2.9\,H_2O$ oder $\left\{\begin{matrix}SbCl_6\\SbCl_5(OH)\end{matrix}\right\}Ca.9\,H_2O$,

$SbCl_5.SbCl_4(OH).2\,MgCl_2.17\,H_2O$ oder $SbCl_7Mg$
$.SbCl_6(OH)Mg.17\,H_2O$.

Das Kaliumsalz (und ebenso dasjenige des Ammoniums) erscheint so als Doppelverbindung von 1 Mol. des Kaliumsalzes der Hexachlorantimonsäure, $SbCl_6H$, und von 1 Mol. des Kaliumsalzes der Pentachlorantimonsäure, $SbCl_5(OH)H$. Die Salze der letzteren Säure würden den von A. Miolati und J. Bellucci [2]) dargestellten Pentachlorplatinaten, $PtCl_5(OH)R_2$ entsprechen. Die Calciumverbindung stellt das Calciumsalz der beiden genannten Säuren dar. Dem Magnesiumsalz liegen die beiden zweibasischen Säuren $SbCl_7H_2$ und $SbCl_6(OH)H_2$ zu Grunde; Salze dieser letzteren Säuren sind von den Alkalimetallen bis jetzt nicht beobachtet worden.

Zur Darstellung der Salze fügt man das positive Chlorid zum Antimonpentachlorid (vom Letzteren 1 Mol., vom Ersteren $^1/_2$ Mol.) und setzt dann unter Erhitzen tropfenweise soviel verdünnte Salzsäure (von etwa 15 pCt.) hinzu, bis völlige Lösung eingetreten ist. Die entstehende tiefgelbe Flüssigkeit liefert beim Erkalten — beim Calcium- und Magnesium-Salz muss auch noch abgekühlt werden — die Salze in guter Ausbeute und schön krystallisirt.

Die Verbindungen besitzen die blassgrünlich-gelbe Farbe des Chlors. Sie lösen sich in wenig kaltem Wasser trübe, in viel Wasser dagegen fast ganz klar auf. Die Lösungen reagiren sauer, es findet somit hydrolytische Spaltung statt; auch die zunächst klaren Lösungen trüben sich allmählich, und im Laufe von 24 Stdn. scheidet sich das gesammte Antimon als Antimonsäure ab. Kocht man die Lösungen, so findet dies in kurzer Zeit statt. Im Gegensatz hierzu kann die

[1]) Oefversigt k. Vetenskaps Akademiens Förhandlingar, 1882, 6, 27. Ueber diese Arbeit Setterberg's wurde in dem Jahresbericht von Kopp-Liebig und in den Berichten der Deutsch. Chem. Gesellschaft nicht referirt, und daher mag es wohl rühren, dass das Caesiumchlorantimoniat in den oben genannten Handbüchern sich nicht aufgeführt findet.

[2]) Zeitschr. für anorgan. Chem. 26, 209 [1901].

concentrirte Lösung des Ammoniumchlorstannates bis zum Sieden erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden.

Erhitzt man die Antimonpentachloriddoppelsalze, so verflüchtigen sich Wasser, Salzsäure und Antimonchlorid, im Rückstand bleiben Antimoniat und Chlorid.

Es sei noch erwähnt, dass das von Setterberg sowie von Wells und Metzger erhaltene Caesiumchlorantimoniat, sowie die von uns dargestellten Salze die einzigen, bis jetzt bekannten Doppelverbindungen von Pentachloriden zu sein scheinen. Werner führt in der oben citirten Abhandlung über Chlorosalze keine derartigen Verbindungen an, und wir konnten in der Literatur auch sonst keine Angaben darüber finden [1]). Von Molybdänylchlorid, $MoOCl_3$, haben neuerdings P. Klason und J. Nordenskjöld [2]) Doppelsalze dargestellt.

1. $SbCl_6K.SbCl_5(OH)K$.

Dieses Salz bildet unregelmässig sechsseitige, dicke Blättchen, zuweilen auch ungleichseitige Pyramiden. Es ist hygroskopisch.

$Sb_2Cl_{11}(OH)K_2$. Ber. Sb 33.15, K 10.78, Cl 53.73.
Gef. » 33.1 , » 10.9 , » 53.6 .

2. $SbCl_6NH_4.SbCl_5(OH)NH_4$.

Sehr gut ausgebildete, länglich sechsseitige Täfelchen, sowie sargdeckelartige Krystalle. Zerfliesst nicht an der Luft.

$Sb_2Cl_{11}(OH)(NH_4)_2$. Ber. Sb 35.19, NH_4 5.28, Cl 57.04.
Gef. » 35.2 , » 5.1 , » 56.6 .

3. $\left\{\begin{matrix}SbCl_6\\SbCl_5(OH)\end{matrix}\right\}Ca.9\,H_2O$.

Dieses Salz krystallisirt sehr gut in mehrere cm langen Prismen. Es zerfliesst an der Luft und verwittert über Schwefelsäure.

$Sb_2Cl_{11}(OH)Ca.9\,H_2O$. Ber. Sb 28.31, Ca 4.71, Cl 45.90.
Gef. » 28.4 , » 4.8 , » 46.1 .

4. $SbCl_7Mg.SbCl_6(OH)Mg.17\,H_2O$.

Theils lange Prismen, theils Blättchen. Ist sehr hygroskopisch.

$Sb_2Cl_{13}(OH)Mg_2.17\,H_2O$. Ber. Sb 22.41, Mg 4.54, Cl 42.94.
Gef. » 22.7 , » 4.3 , » 43.4 .

Mit der weiteren Untersuchung der obigen Salze sind wir zur Zeit noch beschäftigt.

München, den 4. August 1901.

---

[1]) Pentafluorid-Doppelsalze sind dagegen bekannt, z. B. vom Arsen- und Antimon-Pentafluorid mit Alkalifluoriden.

[2]) Diese Berichte 34, 148 und 1572 [1901].

407. J. Klimont: Vorläufige Mittheilung über die Zusammensetzung der Cacaobutter.

(Eingegangen am 29. Juli 1901.)

Im letzten Hefte dieser Berichte machen die HHrn. Holde und Stange Mittheilung von der Auffindung eines gemischten Glycerides in den festen Antheilen des Olivenöles und stellen noch fernere Arbeiten auf diesem Gebiete in Aussicht. Da ich seit einem halben Jahre ebenfalls die Untersuchung einiger Pflanzenfette in Angriff genommen habe und dabei gleichfalls auf gemischte Glyceride stiess, sehe ich mich bereits heute veranlasst, die wesentlichen Resultate meiner Arbeit über die Cacaobutter zu veröffentlichen, und behalte mir eine ausführliche Mittheilung für den Herbst vor.

Zufolge den bisherigen Untersuchungen von Gössmann und Specht, sowie von Traube, galten Stearin-, Palmitin- und Oel-Säure-Glycerid, Arachin- und Laurin-Säureglycerid als Hauptbestandtheile der Cacaobutter. Allein schon der niedrige Schmelzpunkt (33—34°) deutete auf eine anders geartete Zusammensetzung hin.

In der That gelang es mir, durch fractionirte Krystallisation aus Aceton die Cacaobutter im Wesentlichen in 3 Bestandtheile zu zerlegen: Zunächst in einen hochschmelzenden Antheil, welcher nach wiederholter Krystallisation die Jodzahl 0 zeigte und bei 64° schmolz. Es wurden schliesslich bei 70° schmelzende Krystalle isolirt. Er besteht aus einem Gemisch von Palmitin- und Stearin-Säuretriglycerid. Sodann in ein zwischen 31—32° schmelzendes Fett, welches aus Aceton in warzenförmigen Drusen krystallisirt, die empirische Zusammensetzung $C_{55}H_{104}O_6$, eine Verseifungszahl von 196.4, sowie eine Jodzahl von 28.9 zeigt. Es wurde als Palmitinsäure-Oelsäure-Stearinsäure-Triglycerid erkannt.

3. In ein gemischtes Glycerid, welches bei 26—27° schmilzt, eine Verseifungszahl von 210.5 und eine Jodzahl von 31.7 zeigte. Die Analyse liess auf die Zusammensetzung $C_{51}H_{96}O_6$ schliessen. Oelsäuretriglycerid konnte in der Cacaobutter nicht nachgewiesen werden.

Wien, 27. Juli 1901.

408. W. Feuerstein und M. Dutoit: Ueber das Phtalein des Oxyhydrochinons.

(Eingegangen am 12. Juli 1901.)

Da nach der Methode von Thiele[1]) das Oxyhydrochinon zu einer verhältnissmässig leicht zugänglichen Substanz geworden ist, so lag der Gedanke nahe, dasselbe als einen Baustein für Farbstoffsynthesen zu verwerthen, umsomehr, als man die in der Kostaneckischen Beiztheorie, nach welcher zwei benachbarte Hydroxylgruppen in irgend ein Chromophor eingeführt beizenziehende Eigenschaften bedingen, wohl begründete Hoffnung hegen konnte, dadurch zu beizenziehenden Farbstoffen, die ja immer ein erhöhtes wissenschaftliches Interesse beanspruchen, zu gelangen.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, haben wir die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Oxyhydrochinon in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Als unsere diesbezüglichen Versuche bereits abgeschlossen waren, erschien eine Arbeit von C. Liebermann »über Dioxyfluoresceïn«[2]), welcher dasselbe Thema zu Grunde liegt.

Unsere Beobachtungen decken sich mit denjenigen Liebermann's vollständig; da wir aber auch über einige neue Thatsachen berichten können, so erscheint uns die vorliegende Publication berechtigt.

Oxyhydrochinonphtaleïn (Liebermann l. c.).

Zur Darstellung dieses Farbstoffes werden 1 Mol.-Gew. Phtalsäureanhydrid und 2 Mol.-Gew. Oxyhydrochinon im Oelbade erwärmt; dabei schmilzt das innige Gemenge der beiden Substanzen bei etwa 130° und färbt sich mit steigender Temperatur metallisch grün. Alsbald macht sich auch Wasserentwickelung bemerkbar, und im Verlaufe kurzer Zeit beginnt eine Abscheidung von grünglänzenden, kleinen Blättchen, deren Menge rasch zunimmt. Man hält das Oelbad auf 185—190° etwa 5 Stunden lang, lässt erkalten und zieht die erhärtete Masse wiederholt mit neuen Mengen siedenden Alkohols aus, bis der Letztere nicht mehr braun, sondern gelb mit grüner Fluorescenz gefärbt erscheint. Dabei verwandelt sich der harte Kuchen in einen mikrokrystallinischen Brei, welcher, abfiltrirt und getrocknet, die analysenreine Substanz darstellt. Das Trocknen muss bei etwa 130° geschehen, da die Substanz hartnäckig Feuchtigkeit zurückhält; sie ist hygroskopisch, weshalb sie noch im Schiffchen getrocknet und mit dem Letzteren in einem verschlossenen Gefäss abgewogen werden

[1]) Diese Berichte 31, 1247 [1898]. [2]) Diese Berichte 34, 2299 [1901].

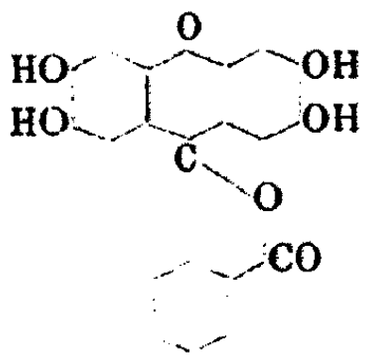
muss. Die Analysen ergaben Zahlen, die mit den von C. Liebermann gefundenen gut übereinstimmen:

$C_{20}H_{12}O_7$. Ber. C 65 93, H 3.27.
Gef. » 65.83, 65.86, » 3.46, 3.35.
Liebermann fand: » 65.64, » 3.78.

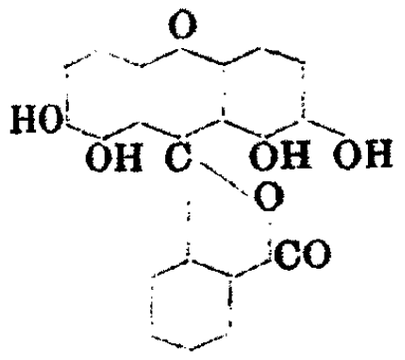
Der Liebermann'schen Beschreibung dieser Verbindung haben wir noch beizufügen, dass die Substanz auch in Wasser etwas löslich ist und zwar mit gelber Farbe; in Bezug auf die tinctoriellen Eigenschaften sei noch darauf hingewiesen, dass das Oxyhydrochinonphtaleïn auch einen mit Tannin und Brechweinstein präparirten Baumwollstoff anfärbt[1]).

Liebermann zieht drei Constitutionsformeln in Betracht:

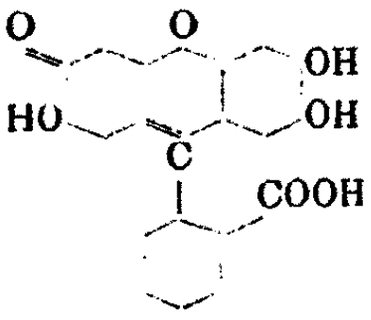
I.



II.



III.

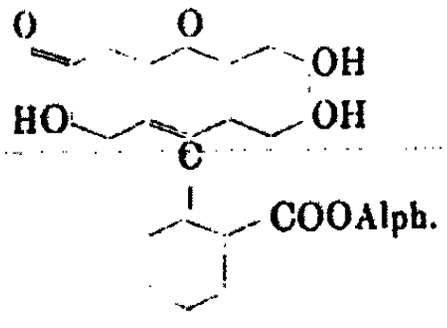


wobei er die Formel III als die ihm brauchbarer erscheinende erklärt. Wir haben den Beweis erbracht, dass nur dieses letztere Schema das richtige sein kann.

Dies lässt sich aus folgenden Thatsachen ableiten:

1. der Farbstoff enthält eine Carboxylgruppe, denn er lässt sich esterificiren, und die veresterte Substanz trägt den Charakter eines Carboxylesters;

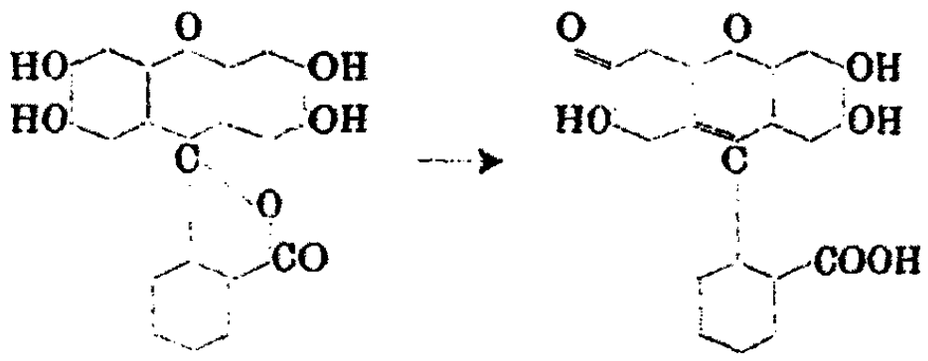
2. dem genannten Ester kann nur die Structur:



[1]) Die gleiche Eigenschaft kommt auch dem Fluorescein und Gallein, sowie deren Estern zu.

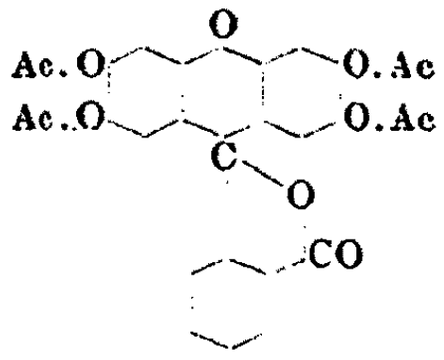
zuertheilt werden, da er nur eine Triacetylverbindung (gefärbte) liefert;

3. der Ester zeigt die grösste Aehnlichkeit mit seiner Muttersubstanz in Bezug auf die tinctoriellen Eigenschaften, wodurch der Einwand hinfällig wird, dass der Veresterung eine intramolekulare Umlagerung im Sinne der Formeln:



vorangehen könnte;

4. die letztere Umlagerung — nur in umgekehrter Reihenfolge — findet bei der Behandlung des freien Phtaleïns mit acylirenden Mitteln statt, wodurch Acylderivate entstehen, die nach dem Schema:



gebaut sind, und Hand in Hand mit dieser Umlagerung geht auch die Verschiebung der chromogenen Eigenschaften: die Acylderivate sind farblose Substanzen.

Wir wollen nur noch bemerken, dass die Benennung »Dioxyfluoresceïn« uns nicht angebracht erscheint, da ja auch das Galleïn höchst wahrscheinlich ein Dioxyfluoresceïn ist, und die Theorie mehrere Dioxyfluoresceïne vorauszusehen erlaubt. Wir werden deshalb bei der allerdings etwas schleppenden Bezeichnung: »Oxyhydrochinonphtaleïn« bleiben.

Oxyhydrochinonphtaleïnäthylester.

1 Gew.-Theil Oxyhydrochinonphtaleïn wird mit einem Gemische aus 30 g absolutem Alkohol und 22 g concentrirter Schwefelsäure während 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Verlauf dieser Zeit erhält man eine klare Lösung, die man in viel Wasser giesst. Der dunkel gefärbte Niederschlag wird nach einiger Zeit abfiltrirt, mit lauwarmem Wasser tüchtig ausgewaschen und dann aus

viel siedendem Alkohol umkrystallisirt. So werden prachtvoll grüne Blätter erhalten, die bei 326° schmelzen.

$C_{22}H_{16}O_7$. Ber. C 67.35, H 4.08.
Gef. » 67.18, » 4.51.

Der Ester ist schwer löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig und vollständig auch in siedendem Wasser unlöslich, welch' letztere Eigenschaft ihn vom unveresterten Phtaleïn scharf unterscheidet Unlöslich in Natriumbicarbonat. Die tinctoriellen Eigenschaften sind nahezu die gleichen wie die des freien Farbstoffes; nur ist die Unlöslichkeit in Wasser ein Grund einer schwereren Angreifbarkeit der Beizen.

Triacetyl-oxyhydrochinonphtaleïnäthylester.

Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhält man aus der vorhergehenden diese intensiv gefärbte Verbindung. Sie wird zweckmässig aus Aceton umkrystallisirt und stellt orangegelbe, harte Krystalle mit einem bläulichen Reflex dar, die von Aceton und Alkohol leicht aufgenommen werden. Schmp. 238—239°.

$C_{28}H_{22}O_{10}$. Ber. C 64.86, H 4.25.
Gef. » 64.73, » 4.66.

Verdünnte Lösungen zeigen eine intensive Fluorescenz. Verdünnte kalte Alkalien lösen die Substanz nicht auf.

Tetraacetyl-oxyhydrochinonphtaleïn (Liebermann l. c.)

erhielten wir in der üblichen Weise in Gestalt von glänzenden, nahezu farblosen Prismen, die schwer in Alkohol und Eisessig, leichter in Aceton löslich sind und zur Analyse aus Aceton krystallisirt wurden. Wir beobachteten den Schmelzpunkt übereinstimmend mit Liebermann bei 264°.

$C_{28}H_{20}O_{11}$. Ber. C 63.16, H 3.76.
Gef. » 63.01, » 3.92.

Tetrabenzoyl-oxyhydrochinonphtaleïn

wurde durch Erwärmen des Phtaleïns mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 130° dargestellt. Nachdem die Salzsäureentwickelung aufgehört hatte, wurde die Reactionsmasse mit Wasser ausgekocht, bis alle Benzoësäure entfernt war, und wiederholt aus Benzol + Ligroïn umkrystallisirt. Grosse compacte Krystalle, die beim leichten Zerdrücken zu einem Pulver zerfallen.

$C_{48}H_{28}O_{11}$. Ber. C 73.84, H 3.59.
Gef. » 73.47, » 3.85.

Anhang. W. Feuerstein und Jean Wallach: Ueber die directe Veresterung des Fluoresceïns.

Nietzki und Schröter[1]) stellten bekanntlich den Carboxylester des Fluoresceïns dar, indem sie den Fluoresceïnäthylester der Oxydation unterwarfen.

Es war bis jetzt nicht gelungen, das Fluoresceïn direct zu verestern, und auch die Herren Nietzki und Schröter (l. c.) waren darin nicht glücklicher.

Diese Widerstandsfähigkeit des Fluoresceïncarboxyls den alkylirenden Agentien gegenüber erschien uns in Anbetracht der leichten Entstehung der Eosinester und des oben beschriebenen Oxyhydrochinonphtaleïnesters auffallend, und wir haben deshalb Versuche in dieser Richtung aufgenommen.

Es hat sich auch in der That herausgestellt, dass die Veresterung des Fluoresceïns ohne Schwierigkeit erfolgt, wenn man, wie folgt, arbeitet.

Fluoresceïnäthylester.

1 Gewichtstheil Fluoresceïn wird mit einem Gemische aus 2 Gewichtstheilen absoluten Alkohols und 1½ Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure übergossen und damit während 8 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Nach Verlauf dieser Zeit wird die klare Lösung auf Eis gegossen, wobei sich eine halbfeste Masse abscheidet, die sich aber in kurzer Frist in ein festes Pulver verwandelt. Dieses wird in wenig Soda in der Kälte aufgelöst und in die filtrirte Lösung ein langsamer Kohlensäurestrom eingeleitet. — Alsbald beginnt die Abscheidung einer orangefarbenen, etwas schleimig beschaffenen Masse eines Natriumsalzes des Fluoresceïnesters, während das unveränderte Fluoresceïn vollständig in Lösung bleibt. Wenn keine Vermehrung des Niederschlages mehr zu bemerken ist, wird dieses Natriumsalz an der Pumpe abgesaugt, auf Thon abgepresst und mit verdünnter Essigsäure bei Wasserbadtemperatur zersetzt. Der rohe Ester wird nun in viel siedendem Alkohol aufgelöst, der überschüssige Alkohol rasch abgekocht und die — siedend heiss — filtrirte Flüssigkeit der Krystallisation noch einmal überlassen. Nach Verlauf einiger Stunden scheidet sich der grösste Theil der Substanz in grünen glänzenden Blättern aus, die zerrieben ein rothes Pulver liefern, in Alkohol, Aceton und Eisessig schwer löslich, in Wasser vollkommen unlöslich sind. Der Schmelzpunkt lag bei 242° und änderte

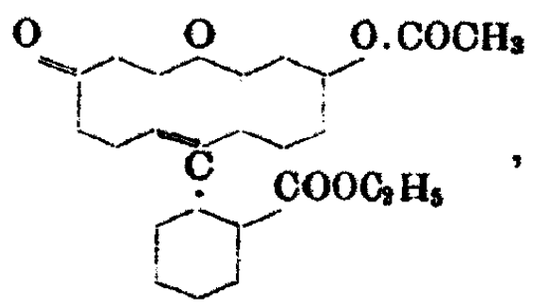
[1]) Diese Berichte 28, 46 [1895].

sich nicht auch bei wiederholtem Umkrystallisiren, während ihn Nietzki und Schröter zu 247° angeben.

$C_{20}H_{16}O_5$. Ber. C 73.33, H 4.44.
Gef. » 72.70, 72.84, 72.94, » 4.46, 4.26, 4.68.

Die Substanz ist unlöslich in Natriumbicarbonat. Sie erwies sich als Fluoresceïnäthylester auch dadurch, dass sie beim Kochen mit verdünnter Natronlauge eine Spaltung in Aethylalkohol und Fluoresceïn erlitt.

Beim Acetyliren mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurde ein Monoacetylfluoresceïnäthylester,



erhalten, welcher, aus Aceton umkrystallisirt, orangefarbene Nadeln mit blauem Reflex bildet, die bei 191° schmelzen.

$C_{24}H_{18}O_6$. Ber. C 71.64, H 4.48.
Gef. » 71.49, 71.52, » 4.69, 4.71.

Diese Verbindung ist leicht in Aceton und Alkohol löslich; die verdünnten Lösungen zeigen eine grüne Fluorescenz. Unlöslich in kalten Alkalien.

Fluoresceïnmethylester,

analog dem Aethylester dargestellt, schmilzt bei 252—253° und stellt rothe grünglänzende Krystalle dar, die äusserst schwer in den gebräuchlichen Mitteln löslich sind. Sie wurden aus sehr viel Methylalkohol gereinigt.

$C_{21}H_{14}O_5$. Ber. C 72.83, H 4.04.
Gef. » 72.45, 72.43, » 4.19, 4.31.

Mülhausen i/E., Chemieschule.

409. Theodor Posner: Zur Kenntniss der Disulfone VII. Weitere Mittheilungen über die Mercaptole und Disulfone der Ketosäuren und die aus denselben entstehenden, schwefelhaltigen Säuren.

(Eingegangen am 30. Juli 1901.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

Vor einiger Zeit[1]) theilte ich Versuche über die Reaction der Ketosäuren mit Aethylmercaptan und das Verhalten der hierbei entstehenden Verbindungen mit. Das Resultat derselben, soweit es die vorliegende Arbeit betrifft, war kurz das folgende. Sowohl die γ-Ketosäuren selbst, als auch ihre Ester bilden mit Aethylmercaptan ziemlich beständige Mercaptole, die durch Oxydation leicht in die entsprechenden Disulfone übergehen. Die Disulfone der Ester liefern bei der Verseifung, ohne dass die Sulfongruppen angegriffen werden, die Disulfone der Säuren, die auch aus den Letzteren selbst direct entstehen. Ebenso verhalten sich die Mercaptole. Die Mercaptole der Ester liefern bei der Verseifung dieselben Mercaptole, die aus den Säuren selbst und Aethylmercaptan entstehen. Dagegen spalten sowohl die Disulfone als auch die Mercaptole der β-Ketosäureester bei der Verseifung zugleich ein Molekül Aethylsulfinsäure beziehungsweise Aethylmercaptan ab und liefern ungesättigte Säuren. Diese Versuche wurden nun nach verschiedenen Seiten hin weiter ausgeführt. Zunächst wurden andere Mercaptane in den Bereich der Untersuchung gezogen, behufs Feststellung, ob die Natur der Alkylgruppe des Mercaptans von irgend welchem Einfluss auf die Bildung und Beständigkeit der Mercaptole ist. Ferner wurden solche β-Ketosäureester untersucht, bei denen an dem zwischen Ketogruppe und Carboxylgruppe stehenden Kohlenstoffatom beide Wasserstoffatome durch Alkylgruppen substituirt sind, da bei der Verseifung der Mercaptole und Disulfone dieser Ester die Abspaltung von Mercaptan beziehungsweise Sulfinsäure in gleicher Weise nicht mehr stattfinden kann, hier also die Bildung gesättigter β-Dithioalkyl- oder β-Dialkylsulfon-Carbonsäuren erwartet werden konnte. In diesem speciellen Falle erschien es möglich, β-Disulfoncarbonsäuren darzustellen, während sich in allen anderen Fällen diese Verbindungen als nicht existenzfähig erwiesen hatten.

Aber auch noch von einem anderen Gesichtspunkte bot die Untersuchung der mono- und di-alkylirten Acetessigester Interesse. Vor einiger Zeit[2]) habe ich nämlich nachgewiesen, dass die Reactionsfähigkeit der Ketogruppe gegen Mercaptane durch die Nähe anderer carbonylhaltiger Gruppen in Verbindung mit Substitution an einer be-

[1]) Diese Berichte 32, 2801 [1899]. [2]) Diese Berichte 33, 2933 [1900].

nachbarten CH_2- oder CH_3-Gruppe stark herabgemindert wird. So liefern α- und β-Diketone, bei denen die in der Nachbarschaft der Ketogruppe stehenden CH_2- oder CH_3-Gruppen intact sind, zwar in normaler Reaction Tetrasulfone; sobald jedoch in einer der letzteren Gruppen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkyl substituirt werden, wird die Reactionsfähigkeit der dieser substituirten Gruppe benachbarten Ketogruppe so stark herabgedrückt, dass nunmehr nur noch die andere Ketogruppe sich mit Mercaptanen zu condensiren vermag und an Stelle von Tetrasulfonen stets Ketodisulfone erhalten werden.

Ganz analoge Verhältnisse liegen bei den Acetessigestern vor. In einfachen Acetessigestern ist, wie zu erwarten war, die Beeinflussung der Ketogruppe durch die in β-Stellung stehende $COO.C_2H_5$-Gruppe so gering, dass dieselbe noch in guter Ausbeute Disulfone liefert und die mit Mercaptanen erhaltenen Condensationsproducte sich überhaupt als recht beständige Körper erweisen.

Tritt aber in einer benachbarten CH_2-Gruppe Substitution ein, wie bei den Monoalkylacetessigestern, so verliert die Ketogruppe an Reactionsfähigkeit. Ihre Condensationsproducte mit Mercaptanen müssen bereits wesentlich unbeständiger sein und Disulfone in viel schlechterer Ausbeute liefern.

Bei den dialkylirten Acetessigestern musste diese Beeinflussung in noch stärkerem Maasse hervortreten, und es war zu erwarten, dass ihre Condensationsproducte mit Mercaptanen noch geringere Tendenz zur Bildung von Disulfonen zeigen würden, wenn anders die von mir beobachtete Gesetzmässigkeit Anspruch auf Allgemeinheit hat.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind nun kurz zusammengefasst die folgenden. Zunächst zeigte sich, dass die Natur des angewendeten Mercaptans thatsächlich von wesentlichem Einfluss auf den Verlauf der Condensationen bezw. auf die Beständigkeit der entstehenden Mercaptole ist. Als das am leichtesten zur Condensation zu bringende Mercaptan erwies sich hier, wie auch in später zu veröffentlichenden Versuchen über Diketone und ungesättigte Ketone, das Benzylmercaptan. Dasselbe wirkte sogar meist leichter ein als das Aethylmercaptan, und seine Derivate zeigten in einzelnen Fällen (s. die weiter unten erwähnte Verseifung der Mercaptolester) eine unerwartet grosse Beständigkeit. Es folgt dann das Aethylmercaptan, das dem Benzylmercaptan, an Reactionsfähigkeit meist gleichkommt, zuweilen nachsteht, dieselbe in vereinzelten Fällen jedoch sogar übertrifft. Das Amylmercaptan zeigt bereits eine deutlich geringere Reactionsfähigkeit und damit Hand in Hand gehend geringere Beständigkeit der entstehenden Verbindungen, die ebenfalls bei den Verseifungsversuchen zu Tage trat. Ausserordentlich stark herabge-

mindert ist diese Reactionsfähigkeit bei dem Phenylmercaptan. Hier konnten in allen den Fällen, in welchen auch die Reactionsfähigkeit der Ketogruppe herabgemindert war, gar keine Disulfone mehr erhalten werden.

Deutlich trat auch bei diesen Versuchen die früher von mir beobachtete Gesetzmässigkeit über die Beeinflussung der Reactionsfähigkeit einer Ketogruppe durch eine andere Carbonylgruppe in Verbindung mit Substitution zu Tage. Während beim gewöhnlichen Acetessigester mit allen Mercaptanen beständige Mercaptole entstehen, die sich in guter Ausbeute zu den Disulfonen oxydiren lassen, findet die gleiche Reaction bei den monoalkylirten Acetessigestern zwar auch noch stets statt, doch ist die Ausbeute stets eine sehr geringe und die Mercaptole zeigen eine starke Tendenz, unter Rückbildung der Ketogruppe zu zerfallen. Bei den dialkylirten Acetessigestern, Dimethyl- und Diäthyl-Acetessigester, ist die Reactionsfähigkeit der Ketogruppe so stark herabgemindert, dass die entsprechenden Disulfone mit voller Sicherheit nur mit Aethyl- und Benzyl-Mercaptan, und zwar nur aus dem Dimethylacetessigester und auch hier nur in sehr geringer Ausbeute isolirt werden konnten. Aus Diäthylacetessigester mit den beiden genannten Mercaptanen, sowie in beiden Fällen mit Amylmercaptan, entstehen die Disulfone wohl noch in gewisser Menge, liessen sich aber nicht reinigen und identificiren. In allen diesen Fällen waren die Hauptproducte der Oxydationsversuche grosse Mengen der zurückgebildeten Acetessigester, soweit dieselben gegen kalte Permanganatlösung beständig sind, und die directen Oxydationsproducte der wieder abgespaltenen Mercaptane: Benzylsulfon, Phenyldisulfid usw. Mit Phenylmercaptan entstanden hier keine Disulfone mehr, da hier die geringere Reactionsfähigkeit des Mercaptans mit der Beeinflussung der Ketogruppe zusammen wirkt. Uebrigens scheint die Beeinflussung der Ketogruppe durch eine zweite Carbonylgruppe in Verbindung mit Substitution auch abhängig zu sein von der Grösse der substituirenden Alkylgruppe, denn der Dimethylacetessigester zeigte durchweg grössere Tendenz zur Disulfonbildung als der Diäthylacetessigester.

Steht die Carbonylgruppe zur Ketogruppe in γ-Stellung, so findet keine nachweisbare Beeinflussung mehr statt, und die Lävulinsäure und ihr Aethylester lieferten, wie zu erwarten war, mit allen Mercaptanen glatt und in vorzüglicher Ausbeute Mercaptole und Disulfone, die sich als ausserordentlich beständige Verbindungen erwiesen.

Schliesslich wurden alle erhaltenen Mercaptole und Disulfone auf ihr Verhalten bei der Verseifung untersucht. Wie dies auch schon aus der vorher genannten Arbeit hervorgeht, verhalten sich fast durchweg die Mercaptole ihren zugehörigen Disulfonen bei der Verseifung völlig analog. Als allgemeine Regel ergiebt sich aus den vorliegenden

Versuchen in Uebereinstimmung mit den Resultaten der früheren Arbeit Folgendes. Die Mercaptole und Disulfone der γ-Ketocarbonsäureester liefern alle, ohne weiter zu zerfallen, bei der Verseifung die zugehörigen gesättigten γ-Dithioalkyl- bezw. γ-Dialkylsulfon-Carbonsäuren:

$$CH_3.C(S.Alk)_2.CH_2.CH_2.COOC_2H_5 + H_2O = CH_3.C(S.Alk)_2.CH_2.CH_2.COOH + C_2H_5.OH.$$

$$CH_3.C(SO_2.Alk)_2.CH_2.CH_2.COOC_2H_5 + H_2O = CH_3.C(SO_2.Alk)_2.CH_2.CH_2.COOH + C_2H_5.OH.$$

Die Mercaptole und Disulfone der β-Ketocarbonsäureester spalten dagegen zugleich mit der Verseifung ein Molekül Mercaptan bezw. Alkylsulfinsäure ab, indem die Thioalkyl- bezw. Alkyl-Sulfongruppe mit einem Atom Wasserstoff der benachbarten CH_2-Gruppe unter Bildung ungesättigter Verbindungen (Isocrotonsäuren) abgespalten wird:

$$CH_3.C(S.Alk)_2.CH_2.COOC_2H_5 + H_2O = CH_3.C(S.Alk):CH.COOH + C_2H_5.OH + Alk.SH.$$

$$CH_3.C(SO_2.Alk)_2.CH_2.COOC_2H_5 + H_2O = CH_3.C(SO_2.Alk):CH.COOH + C_2H_5.OH + Alk.SO_2H.$$

Isoliren lassen sich von den Sulfonisocrotonsäuren nur die Derivate des Aethyl- und Phenyl-Mercaptans, die entsprechenden Thioalkylisocrotonsäuren dagegen in allen Fällen.

Von dieser Regel machen naturgemäss diejenigen Verbindungen eine Ausnahme, bei denen die zwischen Keto- und Carboxyl-Gruppe stehende CH_2-Gruppe vollständig alkylirt ist. Da hier die Alkylsulfongruppe keinen Wasserstoff zur Abspaltung mehr vorfindet, unterbleibt dieselbe, und man erhält die normalen gesättigten Disulfoncarbonsäuren, wenn die Reaction nicht eine weitergehende Zersetzung zur Folge hat. Es ist dies der einzige Fall, in welchem es gelingt, solche Verbindungen darzustellen, in denen die Sulfongruppen in β-Stellung zum Carboxyl stehen:

$$CH_3.C(SO_2.Alk)_2.C(Alk)_2.COOC_2H_5 + H_2O = CH_3.C(SO_2.Alk)_2.C(Alk)_2.COOH + C_2H_5.OH.$$

In der Praxis durchführbar erwies sich diese einfache Verseifung nur bei den Aethyldisulfonen. Bei den Derivaten anderer Mercaptane konnten meist nur Producte weitergehender Zersetzung, wie Valeriansäure, Sulfinsäuren, Benzoësäure etc., isolirt werden.

In einem Falle, der Verseifung des Amyldisulfons vom Diäthylacetessigester mit alkoholischer Kalilauge, resultirte, neben anderen Producten, ein neutrales Oel, das sich destilliren liess, und dessen Analysen auf eine Verbindung $C_{14}H_{28}SO_2$ schliessen lassen. Die Constitution derselben konnte nicht aufgeklärt werden.

Mit den entsprechenden Mercaptolen der dialkylirten β-Ketocarbonsäureester konnten Resultate bei der Verseifung nicht erhalten werden, weil diese aus den oben erläuterten Gründen eine zu starke Tendenz haben, bei allen Reactionen unter Rückbildung der Ketogruppe zu zerfallen.

$$CH_3.C(S.Alk)_2.C(Alk)_2.COOC_2H_5 + H_2O = CH_3.CO.C(Alk)_2.COOC_2H_5 + 2\,Alk.SH.$$

Die Disulfone derjenigen β-Ketocarbonsäureester, bei denen ein Wasserstoffatom der zwischen Ketogruppe und Carboxyl stehenden CH_2-Gruppe durch Alkyl ersetzt ist, erleiden bei der Verseifung stets eine weitgehende Zersetzung, wie auch schon die Arbeiten früherer Forscher ergeben haben[1]). Es gelang hier in keinem Falle, gesättigte oder ungesättigte schwefelhaltige Säuren der erwarteten Art mit Sicherheit zu isoliren.

Der Verlauf der Verseifung war jedoch in allen Fällen ein sehr verschiedener und lieferte zum Theil interessante Resultate.

Bei der Verseifung des α-Methyl-β-diamylsulfonbuttersäureäthylesters wurde, neben Amylsulfinsäure, eine schwefelfreie, feste, wohlcharakterisirte Säure erhalten, die noch später besonders Erwähnung finden wird. Sicher findet durch die Verseifung eine Abspaltung beider Disulfongruppen mit Wasserstoffatomen der benachbarten oder anderer Methylen- resp. Methyl-Gruppen statt. Es wird später noch näher auf diesen Vorgang eingegangen werden.

Konnte in diesem Falle der Process der Verseifung einigermaassen verfolgt werden, so war dies bei der Verseifung des α-Aethyl-β-diamylsulfonbuttersäureäthylesters nicht möglich. Es ergab sich ein öliges Product, dessen augenscheinlich verschiedene Bestandtheile nicht zu trennen waren, und zwar lehrte die nähere Untersuchung, dass ein Säuregemisch vorlag, welches höchst wahrscheinlich aus Amylsulfinsäure und α-Aethyl-β-amylsulfonisocrotonsäure besteht.

Die Verseifung des α-Aethyl-β-diphenylsulfonbuttersäureäthylesters hatte, wie bereits erwähnt, schon Autenrieth ein negatives Resultat geliefert. Dasselbe ergab sich auch in Bezug auf den α-Methyl-β-diphenylsulfonbuttersäureäthylester. Im letzteren Falle war es mir zwar möglich, einen festen Körper als Verseifungsproduct zu isoliren, doch zeigte derselbe trotz mehrfachen Umkrystallisirens nur zum geringen Theil die Eigenschaften einer Säure. Auch die Bildung eines Salzes misslang, wie überhaupt die Säure sich äusserst leicht zersetzte.

Ein ähnliches Resultat hatte ich bei Wiederholung des Autenrieth'schen Versuches. Es scheint aber doch, als ob in beiden Fällen

[1]) Autenrieth, Ann. d. Chem. 259, 351.

thatsächlich die Verseifung zunächst normal verläuft, dass aber sodann die freie Säure eine sofortige Zersetzung erleidet.

Die Ester der Dibenzylsulfone, α-Methyl-β-dibenzylsulfonbuttersäureäthylester und α-Aethyl-β-dibenzylsulfonbuttersäureäthylester, lieferten beide bei der Verseifung Benzoësäure. Es muss also nothwendiger Weise eine Oxydation der Benzylgruppe vor sich gegangen sein. Diese kann sich nur auf Rechnung des Sauerstoffs der Sulfongruppen vollzogen haben, da unter den obwaltenden Umständen eine Oxydation durch die verdünnte Natronlauge wenig wahrscheinlich ist.

Bei der Verseifung der Mercaptole der monoalkylirten Acetessigester entstehen aus den Derivaten des Aethylmercaptans, wie ich in meiner früheren Arbeit gezeigt habe, vollkommen analoge, ungesättigte Säuren wie aus den Mercaptolen der nicht alkylirten Acetessigester, d. h. Thioalkylderivate der Methyl- und Aethyl-Isocrotonsäuren.

In vorliegender Arbeit verlief die Verseifung des α-Methyl-β-dithioamylbuttersäureesters und des α-Aethyl-β-dithioamylbuttersäuresters ergebnisslos, da keine Verseifungsproducte isolirt werden konnten.

Dagegen verlief die Verseifung der Phenylmercaptole analog den bisherigen Erfahrungen. Unter Abspaltung eines Moleküls Phenylmercaptan bildeten sich die α-Methyl-β-thiophenylisocrotonsäure und die α-Aethyl-β-thiophenylisocrotonsäure.

Vermuthlich findet auch hier die Abspaltung von Phenylmercaptan noch nicht bei der Verseifung statt. Vielmehr scheinen zunächst die gesättigten Säuren in Form ihrer Salze zu entstehen und sich erst im Augenblicke des Freiwerdens unter Bildung der ungesättigten Säuren zu zersetzen.

Unerwarteter Weise ergaben die entsprechenden Verseifungsversuche des α-Methyl-β-dithiobenzylbuttersäureäthylesters und des α-Aethyl-β-dithiobenzylbuttersäureäthylesters beide die gesättigsten Säuren, die sich als sehr beständig erwiesen. Es zeigt dies, dass, wie auch in anderen, später zu veröffentlichenden Versuchen gefunden worden ist, die Benzylmercaptole eine besonders grosse Beständigkeit zeigen.

Abgesehen von diesen kurz zusammengefassten Resultaten, erhielt ich, wie schon erwähnt, bei der Verseifung des α-Methyl-β-diamylsulfonbuttersäureäthylesters, neben einem öligen Verseifungsproduct, eine feste, wohlcharakterisirte Säure, die sich aus kochendem Wasser gut umkrystallisiren liess und einen constanten Schmelzpunkt zeigte. Dieselbe enthielt keinen Schwefel.

Die Elementaranalyse ergab die Zusammensetzung $C_5H_6O_2$, welche durch Analysen des Baryum-Salzes bestätigt wurde.

Zur weiteren Aufklärung wurde eine Molekulargewichtsbestimmung gemacht, die unzweideutig erwies, dass die Säure bimolekular ist

und ihr die Formel $C_{10}H_{12}O_4$ zukommt. Es liegt also eine zweibasische Säure vor.

Um etwa vorhandene doppelte Bindungen nachzuweisen, wurde die Säure bromirt. Das nach möglichster Reinigung analysirte Bromderivat zeigte an, dass zwei doppelte Bindungen im Molekül vorliegen.

Entstanden muss man sich die Säure dadurch denken, dass unter Abspaltung von vier Molekülen Amylsulfinsäure zwei Moleküle des Disulfons mit einander reagirt haben. Für diese Reaction liegen folgende vier Möglichkeiten vor[1]):

I. $$\begin{matrix} CH_3.CAA.CH.COOH \\ CH.H_2 \quad CH.H_2 \\ COOH.CH.CAA.CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3.C{=}C.COOH \\ CH_2 \quad CH_2 \\ COOH.C{=}C.CH_3 \end{matrix} + 4AH.$$

II. $$\begin{matrix} CH_3 \\ CHH_2.CAA.CH.COOH \\ COOH.CH.CAA.CHH_2 \\ CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2{:}C-C.COOH \\ COOH.C-C{:}CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} + 4AH.$$

III. $$\begin{matrix} CH_3 \\ CHH_2.CAA.CH.COOH \\ COOH.CH.CAA.CHH_2 \\ CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2-C{:}C.COOH \\ COOH.C{:}C \quad CH_2 \end{matrix} + 4AH.$$

IV. $$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3.CAA.CH.COOH \\ CHH_2 \\ CH.H_2.CAA.CH.COOH \\ CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3.C{=}C.COOH \\ CH_2 \\ CH_2-C{:}C.COOH \\ CH_3 \end{matrix} + 4AH.$$

Von diesen Formeln hat die erste die weitaus grösste Wahrscheinlichkeit und zwar aus folgenden Gründen:

Der analoge α-Aethyl-β-diamylsulfonbuttersäureäthylester liefert keine entsprechende schwefelfreie Säure. Dies macht es wahrscheinlich, dass die Methylgruppe des α-Methyl-β-diamylsulfonbuttersäureesters wesentlich bei der Reaction betheiligt ist. (Ausschaltung der Formeln II und III.)

[1]) Der Buchstabe A bedeutet in den folgenden Formeln die gesammte Amylsulfongruppe $C_5H_{11}SO_2$.

Nach allen bisher gemachten Erfahrungen tritt bei der Verseifung derartiger Disulfonester stets zunächst eine Alkylsulfongruppe mit dem Wasserstoffatom der benachbarten Methylengruppe aus. (Ausscheidung der Formel II.)

Die Thatsache, dass derartige Reactionen zwischen zwei gleichen Molekülen gewöhnlich symmetrisch erfolgen, macht die Formel IV wenig wahrscheinlich.

Mit Sicherheit konnte die Constitution der fraglichen Säure nicht festgestellt werden, da die Oxydationsversuche resultatlos verliefen.

Experimenteller Theil.

A) Versuche mit Lävulinsäure.

1. Lävulinsäure und Benzylmercaptan.

25 g Benzylmercaptan werden mit einer Lösung von 11.6 g Lävulinsäure in ca. 30 ccm 90-procentiger Essigsäure gemischt und ein langsamer Strom trocknen Salzsäuregases eingeleitet, bis sich die Flüssigkeit in zwei Schichten trennte. Das Mercaptol, das sich beim Eingiessen in Wasser und Durchschütteln als dickes weisses Oel abschied, erstarrte beim Stehen in der Kälte sehr bald zu einer krystallinischen Masse, die aus sehr wenig heissem Alkohol auf Zusatz von etwas Wasser auskrystallisirte und den Schmp. 70° zeigte. Die später erfolgte Oxydation zum Disulfon liess erkennen, dass γ-Dithiobenzylvaleriansäure (Lävulinsäurebenzylmercaptol), $CH_3.C(SC_7H_7)_2.CH_2.CH_2.COOH$, vorlag, deren Analysen an späterer Stelle folgen.

Das Mercaptol wurde in kaltem Eisessig gelöst und mit einem Ueberschuss von kalter, concentrirter, wässriger Kaliumpermanganatlösung und verdünnter Schwefelsäure längere Zeit geschüttelt. Das nach dem Entfärben der Flüssigkeit mit schwefliger Säure ausgeschiedene Oel wurde nochmals in gleicher Weise oxydirt. Das Product war ein zäher dicker Brei, der auch beim wochenlangen Stehen in der Kälte bezw. im Vacuum nicht krystallinisch fest, sondern höchstens pechartig spröde wurde.

Derselbe wurde in Ammoniak gelöst, zur Entfernung von Unreinheiten, die sich dabei flockig abschieden und abfiltrirt werden konnten, kurz aufgekocht und die Lösung langsam verdunstet. Hierbei dissocirt das Ammoniumsalz, und die Säure scheidet sich in seidenglänzenden weissen Blättchen und Nadeln ab, die, abfiltrirt und im Vacuum getrocknet, bei 120° zusammensintern und erst bei 145° schmelzen und sich zersetzen.

Mit Salzsäure aus der ammoniakalischen Lösung ausgefällt, bildete die Säure nach kurzer Zeit fest werdende Flocken, die zur Rei-

nigung im Mörser mit kaltem Wasser, in welchem die Substanz völlig unlöslich ist, verrieben und schnell abgesogen wurden, wobei sie vorübergehend schmierig zusammenbackten. Im Vacuumexsiccator erhärtete die Säure vollkommen und bildete zerrieben ein grauweisses amorphes Pulver vom Schmelz- und Zersetzungs-Punkt 143—145°. Die

γ-Dibenzylsulfonvaleriansäure (Lävulinsäurebenzyldisulfon),
$CH_3.C(SO_2.C_7H_7)_2.CH_2.CH_2.COOH$,

als welche die Analysen sie identificiren, ist leicht löslich in Aether und Alkohol, auch in heissem Wasser und giebt gute Silber-, Baryum-, Kupfer- und Blei-Salze.

0.1560 g Sbst.: 0.1805 g $BaSO_4$. — 0.1576 g Sbst.: 0.1804 g $BaSO_4$.
$C_{19}H_{22}S_2O_6$. Ber. S 15.6. Gef. S 15.9, 15.8.

2. Lävulinsäure und Amylmercaptan.

Die Lösung von 11 g Lävulinsäure in ca. 30 ccm 90-procentiger Essigsäure wurde mit 21 g Amylmercaptan gemischt und in dieses Gemisch ein langsamer Strom trocknen Salzsäuregases eingeleitet. Nach vollkommener Sättigung trat Trennung der Flüssigkeit in zwei Schichten ein. Zur Befreiung von der Salzsäure wurde nun das Condensationsproduct mit wenig kaltem Wasser durchgeschüttelt, wobei sich ein dickes weisses Oel abschied, welches auch nach längerem Stehen im Exsiccator und in der Kälte nicht erstarrte. Es ist, wie die Oxydation bewies, Dithioamylvaleriansäure (Lävulinsäureamylmercaptol), $CH_3.C(SC_5H_{11})_2.CH_2.CH_2.COOH$. Dieses Oel, das weiter unten ausführlicher behandelt wird, wurde, wie vorher beschrieben, oxydirt und dann zum Entfärben der Flüssigkeit schweflige Säure in dieselbe eingeleitet. Nach einmaliger Vornahme dieses Oxydationsprozesses schied sich ein dickes weisses Oel ab, das zum zweiten Male einer energischen Oxydation unterworfen wurde. Nach dem Entfärben zeigte sich diesmal das erwartete Disulfon als flockige Ausscheidung, die abfiltrirt und aus heissem Alkohol unter Zusatz von wenig heissem Wasser umkrystallisirt wurde.

γ-Diamylsulfonvaleriansäure (Lävulinsäureamyldisulfon),
$CH_3.C(SO_2.C_5H_{11})_2.CH_2.CH_2.COOH$,

krystallisirt in feinen weissen Nadeln vom Schmp. 98—100° und ist sehr leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, leicht in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

0.1704 g Sbst.: 0.3045 g CO_2, 0.1298 g H_2O. — 0.1298 g Sbst.: 0.1725 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{30}S_2O_6$. Ber. C 48.7, H 8.1, S 17.3.
Gef. » 48.7, » 8.5, » 17.7.

Die Lösung der Säure in Ammoniak giebt schwer lösliche Salze mit Baryumchlorid, Silbernitrat und Kupfersulfat.

Baryumsalz, $[CH_3.C(SO_2.C_6H_{11})_2.CH_2.CH_2.COO]_2Ba$.

0.1594 g Sbst.: 0.1287 g $BaSO_4$. — 0.1774 g Sbst.: 0.0484 g $BaSO_4$.

$(C_{15}H_{29}S_2O_6)_2Ba$. Ber. Ba 15.6. Gef. Ba 15.8, 16.0.

3. Lävulinsäure und Phenylmercaptan.

Zwei Mol.-Gew. Phenylmercaptan und ein Mol.-Gew. Lävulinsäure wurden in gleicher Weise wie in den vorstehenden Versuchen mit Salzsäuregas condensirt. Nach dem Eingiessen in Wasser schied sich ein schweres röthliches Oel ab, welches nach kurzem Stehen in der Kälte zum Theil zu grossen quadratischen Tafeln erstarrte. Die Substanz wurde auf Thon abgesogen und aus wenig heissem Alkohol nach vorsichtigem Zusatz von etwas heissem Wasser in kleinen, wohlausgebildeten, tafelförmigen Krystallen vom Schmp. 67° erhalten; es ist *γ*-Dithiophenylvaleriansäure (Lävulinsäurephenylmercaptol), $CH_3.C(SC_6H_5)_2.CH_2.CH_2.COOH$, die weiter unten genauer beschrieben wird.

0.1672 g Sbst.: 0.3897 g CO_2. 0.0890 g H_2O. — 0.1770 g Sbst.: 0.2550 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{18}S_2O_2$. Ber. C 64.15, H 5,66, S 20.1.
Gef. » 63.6 , » 5.8 , » 19.8.

Escales und *Baumann* [1]) war es nicht gelungen, diese auf gleiche Weise dargestellte Phenylmercaptollävulinsäure unter den gewöhnlichen Bedingungen zu einem Disulfon zu oxydiren. Ich nahm diese Versuche wieder auf, erhielt aber trotz energischer Oxydation mit kalter Permanganatlösung zu wiederholten Malen immer nur unverändertes Mercaptol. Dasselbe wurde dann in Eisessig gelöst und von neuem und zwar mit heisser Permanganatlösung geschüttelt. Schon nach einmaliger Oxydation schied sich das Disulfon beim Erkalten der Lösung in weissen Flocken ab.

γ-Diphenylsulfonvaleriansäure (*Lävulinsäurephenyldisulfon*),

$CH_3.C(SO_2.C_6H_5)_2.CH_2.CH_2.COOH$,

ist sehr löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser und wird am besten aus Letzterem krystallinisch erhalten. Die Lösung der Substanz in heissem Wasser wurde längere Zeit mit Thierkohle gekocht und dann filtrirt; aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten das Disulfon als krystallinisches weisses Pulver vom Schmp. 140° ab.

0.1815 g Sbst.: 0.3535 g CO_2, 0.0787 g H_2O. — 0.2024 g Sbst.: 0.2415 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{18}S_2O_6$. Ber. C 53.4, H 4.7, S 16.7.
Gef. » 53.4, » 4.9, » 16.4.

[1]) Diese Berichte 19, 1790 und 2810 [1886].

B) Versuche mit Lävulinsäureäthylester.

1. Lävulinsäureester und Benzylmercaptan.

25 g Benzylmercaptan wurden mit 14.4 g Ester gemischt und dann in gewohnter Weise condensirt.

Der gebildete

γ-Dithiobenzylvaleriansäureester (*Lävulinsäureesterbenzylmercaptol*),

$$CH_3.C(SC_7H_7)_2.CH_2.CH_2.COOC_2H_5,$$

erstarrte weder beim Stehen in der Kälte noch im Vacuum und wurde energisch mit Kaliumpermanganat oxydirt, das noch ölige Product in Eisessig gelöst und nochmals der Oxydation unterworfen und nun das Disulfon in weissen Flocken erhalten. Dasselbe krystallisirt in feinen weissen Krystallen vom Schmp. 118—119° aus heissem Alkohol, in welchem es ebenso leicht wie in Aether löslich ist, und stellt dar:

γ-Dibenzylsulfonvaleriansäureester (*Lävulinsäureesterbenzyldisulfon*),

$$CH_3.C(SO_2.C_7H_7)_2.CH_2.CH_2.COOC_2H_5.$$

0.1940 g Sbst.: 0.2105 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{26}S_2O_6$. Ber. S 14.6. Gef. S 14.9.

Der Ester wurde mit verdünnter Natronlauge verseift. Die Verseifung schien sehr schwer vor sich zu gehen und ergab ein schmierig-öliges Product, das sich zwar durch Lösen in Ammoniak und Wiederausfällen als Säure erwies, aber nicht umzukrystallisiren war. — Aus ihrer ammoniakalialen Lösung schied sich die Säure jedoch ebenso wie die direct aus der Lävulinsäure dargestellte Säure durch langsame Dissociation des Ammoniumsalzes in perlmutterglänzenden Blättchen ab. Die Substanz färbte sich bei ca. 130° gelb, zersetzte sich bei 145—148° unter lebhafter Gasentwickelung und erwies sich als mit der direct dargestellten Säure völlig identisch.

Die directe Verseifung des Mercaptols lieferte auch hier glatt die gesättigte Mercaptolsäure, die feste

γ-Dithiobenzylvaleriansäure (*Lävulinsäurebenzylmercaptol*),

$$CH_3.C(SC_7H_7)_2.CH_2.CH_2.COOH.$$

Dieselbe wurde wie gewöhnlich gereinigt und schied sich aus ihrer Lösung in wenig heissem Alkohol auf Zusatz von etwas Wasser in Krystallaggregaten ab. Der Schmp. von 70° lässt ihre Identität mit dem direct dargestellten Mercaptol der Lävulinsäure zur Genüge erkennen; sie ist leicht löslich in Aether und Alkohol, auch in heissem Wasser, dagegen unlöslich in kaltem Wasser.

0.2126 g Sbst.: 0.2809 g $BaSO_4$.

$C_{19}H_{22}S_2O_2$. Ber. S 18.5. Gef. S 18.2

2. Lävulinsäureester und Amylmercaptan.

Ein Gemisch von 14.4 g Lävulinsäureester und 20.8 g Amylmercaptan wurde wie gewöhnlich condensirt und der

γ-Dithioamylvaleriansäureester (Lävulinsäureesteramylmercaptol),
$CH_3.C(SC_5H_{11})_2.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$,

als weisses Oel erhalten, das auch beim längeren Stehen in der Kälte und im Vacuum nicht fest wurde.

Nach zweimaliger energischer Oxydation resultirte eine braunflockige Substanz, die in heissem Alkohol gelöst und mit Thierkohle längere Zeit gekocht wurde. Aus dem Filtrat krystallisirte das Disulfon in reichlicher Menge aus, und zwar in zum Theil stark getrübten Krystallen. Dieselben zeigen geringe Licht- und schwache Doppel-Brechung, löschen schief aus und gehören dem ganzen Habitus der Flächenvertheilung nach dem triklinen System an; denn ausser einer Reihe schief liegender Prismen in einer Zone, kommen Domen der Makrozone vor, welche ebenfalls schief liegen.

γ-Diamylsulfonvaleriansäureester (Lävulinsäureesteramyldisulfon),
$CH_3.C(SO_2.C_5H_{11})_2.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$,

ist sehr leicht löslich in Aether, leicht in Alkohol; der Schmp. liegt bei 46°.

0.1802 g Sbst.: 0.3365 g CO_2, 0.1330 g H_2O. — 0.1853 g Sbst.: 0.2167 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{34}S_2O_6$. Ber. C 51.3, H 8.5, S 16.1.
Gef. » 50.9, » 8.3, » 16.1.

Wie zu erwarten war, gab die Verseifung dieses Esterdisulfons das entsprechende, oben schon erwähnte Disulfon der Lävulinsäure. Der Ester wurde *ca. fünf Stunden mit verdünnter Natronlauge* gekocht, nach dem Erkalten die Verunreinigungen ausgeäthert, aus der Lösung ihres Natriumsalzes die freie Säure mit verdünnter Schwefelsäure flockig ausgefällt und aus Alkohol, in welchem sie sich leicht löst, in schönen Nadeln vom Schmp. 100° erhalten. Schmelzpunkt und Verhalten bezüglich der Löslichkeit und Salzbildung lassen die Säure als vollkommen identisch mit dem direct dargestellten Säuredisulfon erkennen.

Ein Theil des Dithioamylvaleriansäureesters wurde der directen Verseifung mit verdünnter Natronlauge unterworfen. Schon nach circa zweistündigem Kochen, namentlich aber beim Erkalten der Lösung, schied sich das Natriumsalz der Mercaptolsäure in dicken, weissen Flocken ab. Aus der Lösung des Verseifungsproductes in viel Wasser wurde die freie Säure mit Schwefelsäure ausgefällt und mit Aether ausgezogen, nach dessen Verdunsten sie als dickes, gelblich gefärbtes Oel zurückblieb, welches auch nach der Reinigung

durch Ausschütteln mit Sodalösung und nach längerem Stehen im Vacuum nicht fest wurde. Diese gesättigte ölige Säure, die

γ-Dithioamylvaleriansäure (*Lävulinsäureamylmercaptol*),
$CH_3.C(SC_5H_{11})_2.CH_2.CH_2.COOH$,

giebt ein schwerlösliches Baryum- und Ammonium-Salz, leicht lösliche Quecksilber- und Blei- und leicht zersetzliche Silber- und Kupfer-Salze.

0.2835 g Sbst.: 0.4303 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{30}S_2O_2$. Ber. S 20.9. Gef. S 20.9.

Baryumsalz (bei 125° getrocknet): 0.5298 g Sbst.: 0.1610 g $BaSO_4$.

$(C_{15}H_{29}S_2O_2)_2Ba$. Ber. Ba 18.2, Gef. Ba 17.8.

Die so dargestellte Säure musste identisch sein mit dem öligen Mercaptol, welches ich direct durch Condensation von Amylmercaptan mit Lävulinsäure erhalten und dann zum Disulfon oxydirt hatte. Zum Beweis dieser Identität wurde ein Theil der durch Verseifung gewonnenen Mercaptolsäure ebenfalls der Oxydation mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure unterworfen. Es entstand ein festes, weisses Product, das, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 98° zeigte (Disulfon rein: Schmp. 98—100°).

2. Lävulinsäureester und Phenylmercaptan.

14.5 g Ester wurden mit 22 g Mercaptan condensirt und der so erhaltene ölige

γ-Dithiophenylvaleriansäureester (*Lävulinsäureesterphenylmercaptol*),
$CH_3.C(SC_6H_5)_2:CH_2.CH_2.COOC_2H_5$,

in Eisessig gelöst und zweimal energisch oxydirt. Das Oxydationsproduct, der zuerst zähflüssige

γ-Diphenylsulfonvaleriansäureester (*Lävulinsäureesterphenyldisulfon*),
$CH_3.C(SO_2.C_6H_5)_2.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$,

erstarrte nach einigen Tagen krystallinisch und wurde aus der Lösung in heissem Alkohol in kleinen Krystallen vom Schmp. 112—113° erhalten. Die Substanz ist leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser.

0.1903 g Sbst.: 0.3770 g CO_2, 0.0957 g H_2O. — 0.1958 g Sbst.: 0.2192 g $BaSO_4$.

$C_{19}H_{22}S_2O_6$. Ber. C 55.6, H 5.4, S 15.6.
Gef. » 54.9, » 5.6, » 15.4.

Ein Theil des Disulfons wurde mit verdünnter Natronlauge wie gewöhnlich verseift. Nach dem Erkalten wurden die Verunreinigungen ausgeäthert, die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure

im Ueberschuss versetzt und die Säure mit Aether extrahirt: zu ihrer nochmaligen Reinigung wurde der ätherische Auszug mit Sodalösung durchgeschüttelt, die Säure mit Schwefelsäure wieder ausgefällt und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten desselben blieb eine feste, weisse, krystallinische Substanz zurück, die in wenig heissem Alkohol gelöst und hieraus in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 150° erhalten wurde.

Zweifellos ist diese Säure identisch mit der oben beschriebenen γ-Diphenylsulfonvaleriansäure vom Schmp. 140°, obwohl trotz mehrfacher Versuche kein einheitlicher Schmelzpunkt der beiden Substanzen erhalten wurde, da der ihres Gemisches bei 147° lag.

Auch hier wurde das Mercaptol (der γ-Dithiophenylvaleriansäureester) der directen Verseifung unterworfen. Schon nach einstündigem Kochen war derselbe völlig gelöst und glatt verseift, und das Natriumsalz schied sich beim Erkalten gallertartig ab. Wie früher vom Amylmercaptol, so wurde auch hier aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes die Mercaptolsäure, also die gesättigte Säure, erhalten.

γ-Dithiophenylvaleriansäure (Lävulinsäurephenylmercaptol),

$$CH_3.C(SC_6H_5)_2.CH_2.CH_2.COOH,$$

ist eine feste, in tafelförmigen Krystallen vom Schmp. 67° aus heissem Alkohol krystallisirende Säure, deren Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften sie als vollkommen identisch erkennen lassen mit dem direct durch Condensation von Lävulinsäure und Phenylmercaptan erhaltenen Mercaptol.

Die Krystalle bilden wasserklare, zum Theil durch Einschlüsse etwas getrübte Tafeln von rechtwinkligem Umriss, welche an zwei Seiten domatische Endigungen aufweisen; auf den beiden anderen Seiten scheint ein Pinakoïd entwickelt zu sein. Die Doppelbrechung ist schwach, die Lichtbrechung dagegen eine ziemlich kräftige. Die Auslöschung ist auf den grossen Flächen der Tafeln gerade, dagegen schief senkrecht zu der Hauptfläche und beträgt in der einen Richtung 34—35°. Das Krystallsystem scheint demgemäss monoklin zu sein, doch lassen ohne genaue Messungen die einzelnen Formen sich nicht benennen. Die Spaltung scheint quer zu den Kanten der grossen Flächen zu verlaufen und ist wohl eine prismatische; Achsenaustritt findet an der Hauptachse nicht statt.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Aether und Alkohol, wenig löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser und giebt gute Kupfer-, Silber-, Baryum- und Blei-Salze.

0.2114 g Sbst.: 0.3146 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{18}S_2O_2$. Ber. S 20.1. Gef. S 20.4.

C) Versuche mit Acetessigester.

1) Acetessigester und Benzylmercaptan.

25 g Mercaptan und 13 g Ester wurden condensirt zum öligen

β-Dithiobenzylbuttersäureester (β-Acetessigesterbenzylmercaptol),

$$CH_3.C(SC_7H_7)_2.CH_2.COOC_2H_5,$$

und dieses Mercaptol einer zweimaligen energischen Oxydation unterworfen. Nach dem Entfärben schied sich der

β-Dibenzylsulfonbuttersäureester (β-Acetessigesterbenzyldisulfon),

$$CH_3.C(SO_2.C_7H_7)_2.CH_2.COOC_2H_5,$$

in reichlicher Menge in weissen, käsigen Flocken ab, wurde abgesogen, in wenig heissem Alkohol gelöst, von geringem Rückstande abfiltrirt und aus dem Filtrat in dichten, weissen Flocken erhalten.

Das Disulfon ist, bei 100° getrocknet, eine lockere, schneeige, stark elektrische Substanz, die bei 138—139° zusammensintert und bei 141—142° schmilzt. In Alkohol und Aether löst es sich leicht, dagegen weder in kaltem, noch in heissem Wasser.

0.1965 g Sbst.: 0.2122 g $BaSO_4$

$C_{20}H_{24}S_2O_6$. Ber. S 15.0. Gef. S 14.9.

Bei der Verseifung des Disulfons mit verdünnter Natronlauge trat zuerst Gelbfärbung auf, bis nach ca. zwei Stunden alles klar in Lösung gegangen war und die Verseifung beendet schien. Auf Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure zur erkalteten alkalischen Lösung schied sich ein Theil der Säure fest ab, während gleichzeitig ein starker Geruch nach Benzylmercaptan auftrat. Die Säure (als solche liess sie sich durch ihre Löslichkeit in Ammoniak erkennen), wurde mit Aether extrahirt und blieb beim Verdunsten desselben als gelbes Oel zurück, welches auch nach wiederholten Reinigungsversuchen keine Neigung zum Krystallisiren zeigte.

0.2545 g Sbst.: 0.2776 g $BaSO_4$.

Gef. S 15.0.

Die gesättigte β-Dibenzylsulfonbuttersäure (β-Acetessigesterbenzyldisulfon), $CH_3.C(SO_2.C_7H_7)_2.CH_2.COOH$, würde einen Schwefelgehalt von 16.2 pCt., die unter Abspaltung von einem Molekül Benzylsulfinsäure mögliche ungesättigte Säure, die β-Benzylsulfonisocrotonsäure, $CH_3.C(SO_2.C_7H_7):CH.COOH$, jedoch nur 13.4 pCt. Schwefel erfordern.

Auf keine dieser beiden Säuren stimmt die gemachte Analyse, eine zweite von der öligen Säure auszuführen war aber leider nicht möglich, denn inzwischen — nach ca. fünftägigem Stehen der Substanz im evacuirten Exsiccator — begann dieselbe in büschelförmig angeordneten Nädelchen zu erstarren, indem zugleich intensiver Bittermandelölgeruch auftrat. Die Prüfung der Krystalle, die, aus

heissem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 104—105° zeigten, ergab, dass dieselben gar keine Säure mehr darstellten; sie waren absolut unlöslich in Alkalien.

Eine Schwefelbestimmung hatte folgendes Resultat:

0.0520 g Sbst.: 0.0866 g $BaSO_4$.

Gef. S 18.2.

Es hat demnach eine vollkommene Umsetzung der Säure stattgefunden; welcher Art dieselbe jedoch ist, konnte leider bis jetzt nicht aufgeklärt werden. Der intensive Benzaldehydgeruch rührt vielleicht von der intermediären Bildung der sehr leicht zersetzlichen Benzylsulfinsäure her, bei deren Zerfall derselbe Geruch beobachtet wird.

Das Acetessigesterbenzylmercaptol lieferte bei der Verseifung

β-Thiobenzylisocrotonsäure, $CH_3.C(S\,C_7\,H_7):CH.COOH$.

Dieselbe fiel beim Ansäuern der wässrigen Lösung ihres Natriumsalzes mit Schwefelsäure flockig aus, wurde mit Aether ausgezogen, gereinigt, in wenig heissem Alkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht und aus dem Filtrat krystallisirt erhalten. Die Substanz schmilzt constant bei 125° zu einer trüben Flüssigkeit und zersetzt sich bei 146—150°.

0.1814 g Sbst.: 0.2055 g $BaSO_4$.

$C_{11}\,H_{12}SO_2$. Ber. S 15.4. Gef. S 15.6.

2. Acetessigester und Amylmercaptan.

6.5 g Acetessigester wurden mit 11 g Mercaptan condensirt zu dem

β-Dithioamylbuttersäureester (Acetessigesteramylmercaptol),

$CH_3.C(S\,C_5\,H_{11})_2.CH_2.COOC_2H_5$,

der ein dickes Oel bildete.

Das Mercaptol wurde der energischen Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen und als Product ein dicker, weisser Syrup erhalten, der zur Reinigung von noch eventuell beigemengtem Acetessigester mit Wasserdampf behandelt und einige Male abwechselnd mit Natronlauge und Salzsäure durchgeschüttelt wurde. Auf diese Weise wurde der Ester zwar wasserhell erhalten, erstarrte aber weder in der Kälte, noch im Vacuum. Wie die Schwefelbestimmung zeigt, ist es reiner

β-Diamylsulfonbuttersäureester (β-Acetessigesteramyldisulfon),

$CH_3.C(SO_2.C_5H_{11})_2.CH_2.COOC_2H_5$.

0.2940 g Sbst.: 0.3579 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{32}S_2O_6$. Ber. S 16.7. Gef. S 16.8.

Das bei der gewöhnlichen Verseifung dieses Disulfons gewonnene Product war eine ölige, gelbe Säure, die auch beim längeren Stehen

in der Kälte und im Vacuum nicht erstarrte. Es war Amylsulfinsäure, $C_5H_{11}.SO_2H$.

Die Säure wurde in Ammoniak gelöst, mit Thierkohle aufgekocht und die Lösung filtrirt. Auf Zusatz von überschüssigem Silbernitrat zu der fast neutralen Lösung fiel ein weisses Silbersalz aus, das im Vacuum getrocknet wurde.

0.3505 g Sbst.: 0.3180 g CO_2, 0.1415 g H_2O. — 0.1830 g Sbst.: 0.1770 g $BaSO_4$. — 0.2028 g Sbst.: 0.1290 g Ag.

$C_5H_{11}SO_2Ag$. Ber. C 24.7, H 4.6, S 13.2, Ag 44.4.
Gef. » 24.8, » 4.4, » 13.3, » 44,1.

Ein anderes Product konnte nicht isolirt werden; der Acetessigesterrest ist also bei der Verseifung wahrscheinlich zerstört worden.

β-Dithioamylbuttersäureester wurde ebenfalls der directen Verseifung mit Natronlauge unterworfen. Beim Erkalten schieden sich weisse Flocken des Natriumsalzes der Säure ab; Letztere wurde aus der Lösung des Natriumsalzes in viel Wasser mit überschüssiger Schwefelsäure ausgefällt, mit Sodalösung wie früher gereinigt und nach dem Verdunsten des Aethers fest erhalten. Aus absolutem Alkohol krystallisirt die Säure in sehr schönen, prismatischen Krystallen vom Schmp. 96°, die leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in kaltem und heissem Wasser sind, und aus deren ammoniakalischer Lösung Silbernitrat, Bleiacetat und Kupfersulfat gute, schwer lösliche Salze fällen. Die von der Substanz gemachte Schwefelbestimmung stimmt auf die ungesättigte

Thioamylisocrotonsäure, $CH_3.C(SC_5H_{11}):CH.COOH$.

0.1704 g Sbst.: 0.2094 g $BaSO_4$.

$C_9H_{16}SO_2$. Ber. S 17.0. Gef. N 16.9.

Die gesättigte Mercaptolsäure, die β-Dithioamylbuttersäure,

$CH_3.C(SC_5H_{11})_2CH_2.COOH$,

würde 21.9 pCt. Schwefel erfordert haben, ist also ausgeschlossen.

3. Acetessigester und Phenylmercaptan.

Schon früher haben Baumann und Escales[1]) bei der Condensation von Phenylmercaptan mit Acetessigester das Mercaptol, den β-Dithiophenylbuttersäureester, dargestellt und beschrieben, doch gelang es ihnen nicht, dasselbe zum Disulfon zu oxydiren[2]). Autenrieth[3]) jedoch stellte unter bestimmten Bedingungen den β-Diphenylsulfonbuttersäureester dar und gelangte durch Verseifen desselben unter Abspaltung von einem Molekül Benzolsulfinsäure zur β-Phenylsulfonisocrotonsäure, während β-Dithiophenylbuttersäureester bei der directen Verseifung β-Thiophenylisocrotonsäure lieferte.

[1]) Diese Berichte 19, 1790 [1886]. [2]) Diese Berichte 19, 2810 [1886].
[3]) Ann. d. Chem. 259, 367.

Ich stellte diese Versuche der Vollständigkeit wegen nochmals an und fand die Angaben obiger Forscher völlig bestätigt; bei der Oxydation des Mercaptols zum Disulfon bietet sich nicht die geringste Schwierigkeit, wenn man dasselbe in Eisessig löst.

β-Diphenylsulfonbuttersäureester (β-Acetessigesterphenyldisulfon), $CH_3.C(SO_2.C_6H_5)_2.CH_2.COOC_2H_5$,

krystallisirte in feinen Nadeln vom Schmp. 98—99° (Autenrieth 97°) und ist leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

0.2654 g Sbst.: 0.3100 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{20}S_2O_6$. Ber. S 16.2. Gef. S 16.1.

Das Verhalten bezügl. der Verseifung des Disulfons fand ich so bestätigt, wie Autenrieth es angegeben, ebenso das des Mercaptols, das nochmals analysirt wurde.

β-Thiophenylisocrotonsäure, $CH_3.C(SC_6H_5):CH.COOH$,

krystallisirt aus heissem Alkohol in federähnlichen Krystallen vom Schmp. 176°, die sich leicht in Alkohol und Aether lösen, in Wasser aber ganz unlöslich sind.

0.1779 g Sbst.: 0.4035 g CO_2, 0.0903 g H_2O. — 0.2003 g Sbst.: 0.2450 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{10}SO_2$. Ber. C 61.5, H 5.6, S 16.4.
Gef. » 61.9, » 5.6, » 16.8.

D) Versuche mit Methylacetessigester.

1. Methylacetessigester und Benzylmercaptan.

Auch in diesem Falle wurden Methylacetessigester und Benzylmercaptan im molekularen Verhältniss 1:2 gemischt und diese Mischung in bekannter Weise mit getrocknetem Salzsäuregas behandelt, wobei nach längerem Durchleiten des Gases Wasserabspaltung zu bemerken war. Die mit Salzsäure übersättigte Flüssigkeit wurde mit sehr viel Wasser versetzt, wobei sich ein weisser krystallinischer Körper ausschied. Derselbe wurde abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Die folgenden Analysen zeigen, dass in dem Körper das erwartete Mercaptol vorliegt:

α-Methyl-β-dithiobenzylbuttersäureäthylester (*Methylacetessigesterbenzylmercaptol*), $CH_3.C(S.CH_2.C_6H_5)_2.CH(CH_3).COOC_2H_5$.

0.2543 g Sbst.: 0.6282 g CO_2, 0.1512 g H_2O. — 0.1451 g Sbst.: 0.1820 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{26}O_2S_2$. Ber. C 67.4, H 6.9, S 17.1.
Gef. » 67.4, » 6.6, » 17.2.

Das Mercaptol zeigt den Schmp. 78° und ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Um das feste Mercaptol der Oxydation zu unterwerfen, löst man es in Eisessig und behandelt es hierauf in gewohnter Weise unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumpermanganatlösung. Der Oxydationsprocess musste wiederum verschiedentlich wiederholt werden, um das Disulfon rein zu erhalten. Nach dem Entfärben konnte das Oxydationsproduct als fester Körper abfiltrirt werden. Dasselbe liess sich aus Alkohol umkrystallisiren. Es zeigt den Schmp. 130° und ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Aether.

Die Analysen dieses Körpers bestätigen ihn als

α-Methyl-β-dibenzylsulfonbuttersäureäthylester (Methylacetessigesterdibenzylsulfon), $CH_3.C(SO_2.CH_2.C_6H_5)_2.CH(CH_3).COOC_2H_5$.

0.2950 g Sbst.: 0.6131 g CO_2, 0.1431 g H_2O. — 0.2284 g Sbst.: 0.2504 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{26}O_6S_2$. Ber. C 57.5, H 5.8, S 14.6.
Gef. » 57.1, » 5.5, » 15.1.

Die Verseifung des Disulfons mit 10-procentiger Natronlauge ging sehr leicht vor sich. Als Verseifungsproduct ergab sich jedoch nur Benzoësäure.

Das gereinigte Mercaptol wurde ebenfalls mit 10-procentiger Natronlauge am Rückflusskühler gekocht. Diesmal nahm die Verseifung mehrere Tage in Anspruch. Nachdem sich das Mercaptol vollständig in der Natronlauge gelöst hatte, wurde die Flüssigkeit unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung längere Zeit frei stehen gelassen. Fast der ganze Rückstand wurde fest. Die Ausbeute war eine verhältnissmässig geringe. Erst nach mehrfachem Umkrystallisiren konnte reine Analysensubstanz erhalten werden.

0.1858 g Sbst.: 0.2514 g $BaSO_4$.

$C_{19}H_{22}O_2S_2$. Ber. S 18.5. Gef. S 18.6.

Die Verseifung hat also merkwürdiger Weise die gesättigte Säure

α-Methyl-β-dithiobenzylbuttersäure,
$CH_3.C(S.CH_2.C_6H_5)_2.CH(CH_3).COOH$,

ergeben. (Die ungesättigte Säure, $C_{12}H_{14}O_2S$, verlangt 14.4 pCt. S).

Die Säure ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Bei 100° beginnt die Säure zu sintern und schmilzt bei 131—133°.

Es wurde versucht, aus dieser gesättigten Säure durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die α-Methyl-β-thiobenzylisocrotonsäure zu erhalten, doch resultirte wieder die gesättigte Säure.

Auch durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Natronlauge wurde die Säure nicht in die gesuchte Säure übergeführt. Jedoch zeigte sich bei diesem Versuche, dass die Säure hierbei zum Theil vollständig zersetzt wurde, da nur sehr geringe Mengen des Ausgangsproductes zurückgewonnen wurden.

2. Methylacetessigester und Amylmercaptan.

Methylacetessigester und Amylmercaptan wurden wie gewöhnlich condensirt. Nachdem die Salzsäure durch Waschen mit Wasser entfernt war, konnte das auf dem Wasser schwimmende helle Oel im Scheidetrichter vom Wasser getrennt werden. Aus der weiteren Untersuchung ergiebt sich, dass dasselbe im Wesentlichen aus

α-Methyl-β-dithioamylbuttersäureäthylester (Methylacetessigesteramylmercaptol), $CH_3.C(SC_5H_{11})_2.CH(CH_3).COOC_2H_5$,

besteht.

Dies Oel wurde wie gewöhnlich unter Kühlung oxydirt. Auch beim Entfärben mit schwefliger Säure erwies sich Kühlung als nöthig.

Das Product war ein helles Oel, das ausgeäthert und zur Entfernung der schwefligen Säure mit Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen wurde. Nach Vertreibung des Aethers wurde das wasserklare, zähe Oel mehrere Tage im Exsiccator getrocknet. Das Product krystallinisch zu erhalten, gelang selbst durch wochenlanges Stehenlassen in der Winterkälte nicht.

Die Analyse des Oeles zeigte, dass in diesem Körper das erwartete Disulfon

α-Methyl-β-diamylsulfonbuttersäureäthylester (Methylacetessigesterdiamylsulfon), $CH_3.C(SO_2.C_5H_{11})_2.CH(CH_3).COOC_2H_5$,

vorlag.

0.5528 g Sbst.: 0.6481 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{34}O_6S_2$. Ber. S 16.1. Gef. S 16.1.

Zu erwähnen ist noch, dass bei diesem wie bei fast allen folgenden Versuchen die vollständige Oxydation des Mercaptols nur schwer zu erreichen war. Es war nöthig, die theilweise oxydirten Producte mehrfach zu isoliren und von Neuem mit Kaliumpermanganatlösung und verdünnter Schwefelsäure zu behandeln.

Der Disulfonester wurde mit 10-procentiger Natronlauge gekocht und hatte sich nach einigen Stunden fast vollständig gelöst. Die erkaltete Lösung wurde zwecks Entfernung unverseifter Producte ausgeäthert und hierauf unter Kühlung angesäuert, wobei sich ein gelbes Oel auf der milchig werdenden Flüssigkeit absonderte. Nach dem Ausäthern und Verdunsten des Aethers restirte ein gelbes Oel, das

nach längerem Stehen im evacuirten Exsiccator Krystalle absetzte. Durch Absaugen wurde der fest gewordene Theil vom Oel getrennt.

Das ölige Product zeigte nur zum Theil die Eigenschaften einer Säure. Es wurde daher in Aether gelöst, und hierauf durch Schütteln mit Ammoniaklösung eine Trennung der Säure und des indifferenten Oeles herbeigeführt. Die Analysen des Letzteren zeigten eine mit jedem Versuch wechselnde Zusammensetzung. Der saure Antheil des Oeles dagegen wurde in sein Silbersalz übergeführt und durch die Analyse desselben als Amylsulfinsäure identificirt.

Der feste Theil erwies sich zunächst als reine Säure, indem er sich vollständig in Natronlauge oder Ammoniak löste und aus diesen Lösungen durch Ansäuern wieder ausfiel. Bei der Prüfung auf Schwefel ergab sich überraschender Weise, dass eine schwefelfreie Säure vorlag. Dieselbe ist aus viel kochendem Wasser, sowie auch aus sehr verdünntem Alkohol gut umzukrystallisiren und zeigt den constanten Schmp. 234°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

0.1600 g Sbst.: 0.3573 g CO_2, 0.0936 g H_2O.

$C_5H_6O_2$. Ber. C 61.2, H 6.1.
Gef. » 60.9, » 6.5.

Aus den Resultaten der Analysen ergab sich also für die Säure die Zusammensetzung $C_5H_6O_2$.

Zur weiteren Aufklärung der Constitution dieser Säure wurde zunächst eine Molekulargewichtsbestimmung gemacht und zwar nach der Landsberger'schen Methode.

0.1674 g Sbst. ergaben in 12.733 g absoluten Alkohols eine Siedepunktserhöhung von 0.08°. Da die molekulare Siedepunktserhöhung für absoluten Alkohol 11.5° beträgt, berechnet sich hieraus das Molekulargewicht der Säure zu 189.

Die Verbindung ist also bimolekular (Molekulargewicht 196) und als

Zweibasische Säure $C_{10}H_{12}O_4$

zu bezeichen.

Zum Beweis der Richtigkeit dieser Formel, insbesondere des aus derselben hervorgehenden Vorhandenseins zweier Doppelbindungen, wurde ein Bromadditionsproduct hergestellt. 1 g Säure wurde in Eisessig gelöst und die vier Atomen entsprechende Menge Brom hinzugefügt.

Nach zehntägigem Stehen der Lösung war allmähliche Entfärbung eingetreten, ohne dass Bromwasserstoffentwickelung beobachtet wurde, und es hatte sich ein fester, krystallinischer Körper ausgeschieden. Die Lösung wurde nun allmählich mit Wasser verdünnt. Der ausgefallene Körper wurde abgesogen und mit verdünnter Essigsäure nach-

gewaschen. Nach dem Trocknen im Exsiccator zeigte er den Schmp. 204°, bei dem zugleich Zersetzung eintrat.

Wegen der geringen Ausbeute musste auf eine gänzliche Reinigung des Bromkörpers verzichtet werden.

Die Analyse desselben bestätigte trotzdem das Vorhandensein zweier doppelter Bindungen.

0.1800 g Sbst.: 0.2528 g AgBr.

$C_{10}H_{12}O_4Br_4$. Ber. Br 62. Gef. Br 60.

Zur Bestimmung der Basicität wurde das Baryumsalz der Säure dargestellt. Ungefähr $^1/_3$ g Säure wurde in heissem Wasser gelöst und mit festem Baryumcarbonat versetzt, wobei Kohlensäureentwickelung eintrat. Die Lösung wurde alsdann vom überschüssigen Baryumcarbonat abfiltrirt und auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Das Baryumsalz ist glasig-amorph, sehr leicht löslich in Wasser und wurde zur Analyse bei 125° getrocknet.

0.2992 g Sbst.: 0.2088 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{10}O_4Ba$. Ber. Ba 41.4. Gef. Ba 41.1.

Mit Hülfe des Silbersalzes wurde endlich noch der Methylester der Säure hergestellt. Jodmethyl wurde in Methylalkohol gelöst und mit dem Silbersalz am Rückflusskühler gekocht. Die vom Jodsilber abfiltrirte Lösung wurde eingedampft. Nach einiger Zeit wurde die zurückgebliebene braune Flüssigkeit zum allergrössten Theile fest. Nachdem der feste Theil auf Thon abgepresst war, konnte er aus Alkohol umkrystallisirt werden und zeigte den Schmelzpunkt 148°.

Die nach den gefundenen Daten wahrscheinlichste Constitution der Säure ist im theoretischen Theil besprochen worden.

Bei der Verseifung des α-Methyl-β-dithioamylbuttersäureesters gelang es nicht, irgendwelche wohlcharakterisirte Producte zu isoliren.

3. Methylacetessigester und Phenylmercaptan.

Methylacetessigester und Phenylmercaptan wurden in gewohnter Weise durch trocknes Salzsäuregas condensirt. Es trat sehr bald deutliche Wasserabspaltung in Erscheinung. Das ölige Condensationsproduct wurde durch Schütteln mit viel Wasser von der aufgenommenen Salzsäure befreit. Hierbei wurde es fest und konnte als weisser krystallinischer Körper abfiltrirt werden.

Derselbe ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte der Körper den Schmp. 49° und ergab folgende Analysenwerthe:

0.2035 g Sbst.: 0.2798 g $BaSO_4$.

$C_{19}H_{22}O_2S_2$. Ber. S 18.5. Gef. S 18.5.

Es hat sich also das erwartete Mercaptol

α-Methyl-β-dithiophenylbuttersäureäthylester (Methylacetessigesterphenylmercaptol), $CH_3.C(SC_6H_5)_2.CH(CH_3).COOC_2H_5$,

gebildet.

Das feste Mercaptol wurde in Eisessig gelöst und der Oxydation unterworfen. Auch in diesem Falle musste der Process mehrfach wiederholt werden, nachdem stets zuvor das erst theilweise oxydirte Mercaptol isolirt worden war. Nach dem Entfärben und Abkühlen der Oxydationsflüssigkeit wurde schliesslich ein fester Körper erhalten.

Derselbe ist löslich in Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig. Umkrystallisiren lässt er sich am vortheilhaftesten aus Alkohol. Der gereinigte Körper zeigt den constanten Schmp. 130°.

0.2126 g Sbst.: 0.2434 g $BaSO_4$.

$C_{19}H_{22}O_6S_2$. Ber. S 15.6. Gef. S 15.7.

In dem Körper liegt also das erwartete Disulfon vor:

α-Methyl-β-diphenylsulfonbuttersäureäthylester (Methylacetessigesterdiphenylsulfon), $CH_3.C(SO_2.C_6H_5)_2.CH(CH_3).COOC_2H_5$.

Der feste gereinigte Ester wurde mit 10-procentiger Natronlauge verseift. Nachdem sich das Disulfon vollständig gelöst hatte, wurde in gewohnter Weise versucht, eventuelle Verseifungsproducte zu isoliren. Beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure trat jedoch starke Zersetzung ein, und es resultirte ein öliges Product, das in keiner Weise die Eigenschaften einer Säure zeigte. Bei weiteren Versuchen wurde nun der Zusatz von verdünnter Schwefelsäure unter möglichster Kühlung vorgenommen. Hierdurch gelang es auch thatsächlich, einen festen Körper zu erhalten, der sich zum grossen Theil in Natronlauge und Ammoniak löste. Jetzt erwies sich aber jeder Versuch, die gebildete Säure zu reinigen, als vergeblich. Beim Umkrystallisiren trat stets Zersetzung ein, denn die so erhaltenen, schmierigen und öligen Producte waren nicht mehr in Ammoniak löslich.

Der Versuch, durch Herstellung von Salzen die Säure zu bestimmen, war gleichfalls vergeblich.

Bei sehr vorsichtigem Arbeiten ist also zwar eine Säure zu erhalten, die jedoch wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit eine Reinigung und somit eine stichhaltige Analyse ausschliesst.

Die Verseifung des entsprechenden Mercaptols erfordert 5—6-tägiges Kochen. Die Verseifungsproducte wurden nach dem Ansäuern ausgeäthert. Es erwies sich als nöthig, den Aether ohne jede Erwärmung zu verdunsten. Es resultirte eine halbfeste Masse, die zunächst auf Thon gepresst und hierauf aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Verbindung ist löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig. Der Schmelzpunkt war selbst nach noch so

häufigem Reinigen absolut nicht scharf zu erhalten. Vielmehr beginnt die Substanz bei 120°, langsam zu einer trüben Flüssigkeit zusammen zu sintern, die erst bei 151° klar wird.

0.1947 g Sbst.: 0.2217 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{12}O_2S$. Ber. S 15.4. Gef. S 15.7.

Es liegt also die ungesättigte

α-Methyl-β-thiophenylisocrotonsäure, $CH_3.C(SC_6H_5):C(CH_3).COOH$,

vor und nicht die gesättigte α-Methyl-β-dithiophenylbuttersäure, da letztere 20.1 pCt. Schwefel erfordern würde.

E. Versuche mit Aethylacetessigester.

1. Aethylacetessigester und Benzylmercaptan.

Eine Mischung von Aethylacetessigester und Benzylmercaptan im molekularem Verhältniss 1:2 ergab beim Durchleiten von getrocknetem Salzsäuregas und nachherigem Auswaschen des Condensationsproductes mit Wasser ein öliges Mercaptol. Aus der Oxydation ergab sich, dass

α-Aethyl-β-dithiobenzylbuttersäureäthylester (Aethylacetessigesterbenzylmercaptol), $CH_3.C(S.CH_2.C_6H_5)_2.CH(C_2H_5).COOC_2H_5$,

vorlag.

Dasselbe wurde in gewohnter Weise oxydirt. Erst nachdem der Oxydationsprocess mit Kaliumpermanganatlösung mehrfach wiederholt worden war, gelang es, das zunächst noch ölige Product mit Hülfe einer Kältemischung zum Erstarren zu bringen. Es wurde auf Thon getrocknet und alsdann aus Alkohol umkrystallisirt. Es zeigt den Schmp. 97° und ist, ausser in Alkohol, auch in Aether, Benzol und Eisessig löslich.

0.2120 g Sbst.: 0.4516 g CO_2, 0.1195 g H_2O. — 0.2134 g Sbst.: 0.2159 g $BaSO_4$.

$C_{32}H_{28}O_6S_2$. Ber. C 58.4, H 6.2, S 14.2.
Gef. » 58.1, » 6.3, » 13.9.

Aus den Analysen ergiebt sich, dass sich das erwartete Disulfon

α-Aethyl-β-dibenzylsulfonbuttersäureäthylester (Aethylacetessigesterdibenzylsulfon), $CH_3.C(SO_2.CH_2.C_6H_5)_2.CH(C_2H_5).COOC_2H_5$,

gebildet hat.

Die Ausbeute war wie bei den analogen früheren Versuchen gleichfalls eine verhältnissmässig geringe.

Die Verseifung wurde in derselben Weise wie beim α-Methyl-β-dibenzylsulfonbuttersäureäthylester durchgeführt und ergab in vollständig gleicher Weise wiederum nur Benzoësäure.

Für das Verseifungsproduct des α-Aethyl-β-dithiobenzylbuttersäureesters ergaben sich folgende Analysenwerthe:

0.0885 g Sbst.: 0.1155 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{24}O_2S_2$. Ber. S 17.80. Gef. S 17.90.

Auch hier ist also, ebenso wie bei der Verseifung des Methyldithiobenzylbuttersäureesters merkwürdigerweise die gesättigte

α-Aethyl-β-dithiobenzylbuttersäure,

$CH_3.C(S.CH_2.C_6H_5)_2.CH(C_2H_5).COOH$,

entstanden. Die ungesättigte Säure $C_{13}H_{16}O_2S$ enthält nur 13.6 pCt. Schwefel.

Die Säure ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Sie schmilzt bei 86—87°.

2. Aethylacetessigester und Amylmercaptan.

Genau wie oben wurde zunächst die Condensation des Amylmercaptans und des Aethylacetessigesters zu

α-Aethyl-β-dithioamylbuttersäureäthylester (*Aethylacetessigesteramylmercaptol*), $CH_3.C(SC_5H_{11})_2.CH(C_2H_5).COOC_2H_5$,

durchgeführt, dessen thatsächliche Bildung durch spätere Analyse des zugehörigen Disulfons bewiesen wurde. Es bildet ein leicht zersetzliches Oel.

Das Oxydationsproduct dieses Oeles bildete nach der Reinigung ein wasserhelles, zähes Oel, dessen Analyse es als

α-Aethyl-β-diamylsulfonbuttersäureäthylester (*Aethylacetessigesterdiamylsulfon*), $CH_3.C(SO_2.C_5H_{11})_2.CH(C_2H_5).COOC_2H_5$,

erwiesen.

0.4011 g Sbst.: 0.4556 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{36}O_6S_2$. Ber. S 15.5. Gef. S 15.6.

Die Verseifung dieses Disulfons wurde unter denselben Bedingungen wie früher durchgeführt. Aus derselben resultirte ein goldgelbes Oel, das selbst nach wochenlangem Stehen im Exsiccator keine festen Bestandtheile aussonderte. Die Analysen des Oeles selbst, sowie aus demselben hergestellter Salze zeigten, dass ein Säuregemisch vorlag, welches jedoch auf keine Weise zu trennen war. Es liegt die Wahrscheinlichkeit nahe, dass dieses Oel ein Gemisch von Amylsulfinsäure und α-Aethyl-β-Diamylsulfonisocrotonsäure ist, da nach anhaltendem Erhitzen auf dem Wasserbade die Analyse des aus dem restirenden Oel hergestellten Silbersalzes annähernde Werthe für α-Aethyl-β-amylsulfonisocrotonsäure, $CH_3.C(SO_2.C_5H_{11}):C(C_2H_5).COOH$, ergab.

Die Verseifung des α-Aethyl-β-thioamylbuttersäureesters lieferte ebenso wenig wie die des nächst niedrigeren Homologen irgend welche fassbaren Producte.

3. Aethylacetessigester und Phenylmercaptan.

Die entsprechenden Versuche mit Aethylacetessigester hat Autenrieth bereits durchgeführt. Ich fand seine Resultate vollständig bestätigt, indem es mir auf den schon beschriebenen Wegen gelang, sowohl den

α-Aethyl-β-dithiophenylbuttersäureäthylester,
$CH_3.C(SC_6H_5)_2.CH(C_2H_5).COOC_2H_5$,

als auch den

α-Aethyl-β-diphenylsulfonbuttersäureäthylester,
$CH_3.C(SO_2.C_6H_5)_2.CH(C_2H_5).COOC_2H_5$,

herzustellen und auf Grund der von Autenrieth angegebenen Schmelzpunkte zu identificiren.

Bei der Verseifung des Disulfonesters erhielt ich ein ganz gleiches Resultat wie bei meinen Versuchen mit Methylacetessigester. Auch hier konnte ich die theilweise Bildung einer Säure nachweisen, ohne jedoch in der Lage zu sein, durch Analyse derselben ein positives Resultat zu erhalten.

Das gereinigte Verseifungsproduct des α-Aethyl-β-dithiophenylbuttersäureesters war in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig löslich. Es zeigte einen höchst unscharfen Schmelzpunkt. Der Körper beginnt bei 88° zu sintern und schmilzt bei 91° zu einer trüben Flüssigkeit, die erst bei ungefähr 100° klar wird.

0.0932 g Sbst: 0.0990 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{14}O_2S$. Ber. S 14.4. Gef. S 14.6.

Die Säure ist demnach

α-Aethyl-β-thiophenylisocrotonsäure, $CH_3.C(SC_6H_5):C(C_2H_5).COOH$.

Die gesättigte α-Aethyl-β-dithiophenylbuttersäure hätte einen Schwefelgehalt von 20 pCt. aufweisen müssen.

F) Versuche mit Dimethylacetessigester.

1. Dimethylacetessigester und Aethylmercaptan.

Dimethylacetessigester und Aethylmercaptan wurden wie gewöhnlich condensirt. Die Flüssigkeit färbte sich zuerst gelb, nach längerer Einwirkung der Salzsäure röthlich. Während des Einleitens war keine Wasserabscheidung zu bemerken, aber nach ungefähr zwölfstündigem Stehen hatte sich die Flüssigkeitsmenge in zwei Schichten getrennt. Darauf wurde das Ganze in Wasser gegossen und mit diesem durchgeschüttelt. Hierbei schied sich ein Oel ab, leichter als Wasser; es war, wie die Oxydation ergiebt:

α-Dimethyl-β-Dithioäthylbuttersäureäthylester (Dimethylacetessigesteräthylmercaptol), $CH_3.C(SC_2H_5)_2.C(CH_3)_2.COOC_2H_5$.

Der Körper stellte nach längerem Trocknen über Chlorcalcium eine wasserhelle Flüssigkeit dar. Dieselbe ist nicht unzersetzt destillirbar, sondern spaltet sich auch im Vacuum unter Rückbildung von Dimethylacetessigester.

Dieses Oel wurde oxydirt, die Flüssigkeit durch Einleiten von schwefliger Säure entfärbt und dann ausgeäthert.

Beim Verdampfen des Aethers erstarrte der Rückstand nur zum Theil. Erst nach dreimaliger Wiederholung der Oxydation, Entfärbung u. s. w. gelang es, den grössten Theil des Rückstandes zum Erstarren zu bringen. Der ölige Theil der erhaltenen Masse erwies sich als Dimethylacetessigester, der sich wahrscheinlich vor der Oxydation durch Hydrolyse eines Theiles des Mercaptols zurückgebildet hatte. Der erhaltene feste Körper war wenig löslich in heissem Wasser, ziemlich wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol. In Benzol und Ligroïn war er leicht löslich.

Zur Analyse wurde die Substanz in heissem Alkohol gelöst, filtrirt und Wasser bis zur eben beginnenden Trübung zugesetzt.

Hieraus krystallisirte der Körper in kurzen, dicken, abgeschrägten Prismen, die nach dem Trocknen bei 131—133° schmolzen. Die Analysen bestätigten die Erwartung, dass in dem Körper

α-Dimethyl-β-Diäthylsulfonbuttersäureäthylester (Dimethylacetessigesterdiäthylsulfon), $CH_3.C(SO_2.C_2H_5)_2.C(CH_3)_2.COOC_2H_5$,

enthalten ist.

0.1543 g Sbst.: 0.2485 g CO_2, 0.1060 g H_2O. — 0.1195 g Sbst.: 0.1625 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{24}S_2O_6$. Ber. C 43.7, H 7.3, S 19.5.
Gef. » 43.9, » 7.6, » 18.8.

Das eben beschriebene Disulfon wurde mit 10-procentiger, wässriger Natronlauge gekocht. Bis auf kleine Mengen verseifte es sich vollständig. Das Verseifungsproduct wurde zunächst filtrirt, zur Reinigung in alkalischer Lösung ausgeäthert, die wässrige Lösung mit Salzsäure angesäuert und ihrerseits ausgeäthert. Beim Verdampfen des Aethers blieb ein Oel zurück, das nach längerem Stehen im evacuirten Exsiccator krystallinisch erstarrte. Der erhaltene Körper war leicht löslich in Ammoniak, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, daraus abgeschieden zuerst ölig, dann flockig fest, leicht löslich in warmem und kaltem Alkohol.

Aus sehr verdünntem Alkohol krystallisirte er in mikroskopischen Nadeln, die getrocknet bei 102—103° schmolzen.

Die Analysen bestätigten die Vermuthung, dass die gesättigte *α-Dimethyl-β-Diäthylsulfonbuttersäure*, $CH_3.C(SO_2.C_2H_5)_2.C(CH_3)_2.COOH$, vorlag.

0.1780 g Sbst.: 0.2628 g CO_2, 0.0983 g H_2O. — 0.1894 g Sbst.: 0.2720 g CO_2, 0.1005 g H_2O. — 0.1529 g Sbst.: 0.2412 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{20}S_2O_6$. Ber. C 40.0, H 6.6, S 21.3.
Gef. » 40.3, 40.2, » 6.1, 6.0, » 21.7.

Baryumsalz.

Die reine Säure wurde in heissem Wasser gelöst und mit überschüssigem Baryumcarbonat versetzt, dann filtrirt, eingedampft und im Toluolbad bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Die Analyse des erhaltenen Baryumsalzes ergab:

0.2155 g Sbst.: 0.0699 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{38}O_{12}S_4Ba$. Ber. Ba 18.7. Gef. Ba 19.0.

Ein Silbersalz, dessen Darstellung noch versucht wurde, war zu unbeständig, als dass es zu Analysen hätte dienen können.

2. Dimethylacetessigester und Benzylmercaptan.

In ein Gemisch von Dimethylacetessigester und Benzylmercaptan im molekularen Verhältniss 1 : 2 wurde ein langsamer Strom getrockneten Salzsäuregases eingeleitet. Beim Einleiten schon schied sich Wasser aus, und als nach der Sättigung mit Salzsäure die Flüssigkeit in Wasser gegossen wurde, setzte sich ein Oel ab, das schwerer als Wasser und, wie die Oxydation ergab,

α-Dimethyl-β-Dithiobenzylbuttersäureäthylester (Dimethylacetessigesterbenzylmercaptol), $CH_3.C(S.CH_2.C_6H_5)_2.C(CH_3)_2.COOC_2H_5$,

war.

Dieses Oel wurde mit Kaliumpermanganatlösung oxydirt. Nach dem Entfärben zeigte sich eine dicke, weisse Masse, die in Eisessig gelöst und sodann nochmals mit Kaliumpermanganat oxydirt wurde. Das dann nach dem Entfärben durch Ausäthern und Verdampfen des Aethers gewonnene Product wurde aus 95-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle schmolzen unscharf zwischen 130° und 136°, aber die Analysen bewiesen mit Sicherheit, dass der vorliegende Körper das erwartete Disulfon

α-Dimethyl-β-Dibenzylsulfonbuttersäureäthylester (Dimethylacetessigesterdibenzylsulfon), $CH_3.C(SO_2.CH_2.C_6H_5)_2.C(CH_3)_2.COOC_2H_5$,

war.

0.1868 g Sbst.: 0.4022 g CO_2, 0.1024 g H_2O. — 0.1547 g Sbst.: 0.1569 g $BaSO_4$.

$C_{29}H_{28}O_8S_2$. Ber. C 58.4, H 6.2, S 14.2.
Gef. » 58.7, » 6.1, » 14.0.

Bei der Verseifung des Disulfons konnte nur Benzoësäure isolirt werden.

3. Dimethylacetessigester und Amylmercaptan.

Die beiden Substanzen wurden in gewohnter Weise condensirt und ein Oel erhalten, das vermuthlich

α-Dimethyl-β-Dithioamylbuttersäureäthylester (Dimethylacetessigesteramylmercaptol), $CH_3.C(SC_5H_{11})_2.C(CH_3)_2.COOC_2H_5$,

war. Es lieferte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wiederum ein Oel, das auf keine Weise zum Erstarren zu bringen oder zu reinigen war.

Es wurde versucht, diesen vermeintlichen

α-Dimethyl-β-Diamylsulfonbuttersäureäthylester (Dimethylacetessigesterdiamylsulfon), $CH_3.C(SO_2.C_5H_{11})_2.C(CH_3)_2.COOC_2H_5$,

zu verseifen, doch wurde als einziges isolirbares Product Amylsulfonsäure erhalten.

4. Dimethylacetessigester und Phenylmercaptan.

Der durch Condensation dieser beiden Körper zunächst wohl entstehende

α-Dimethyl-β-Dithiophenylbuttersäureäthylester (Dimethylacetessigesterphenylmercaptol), $CH_3.C(SC_6H_5)_2.C(CH_3)_2.COOC_2H_5$,

ergab bei der Oxydation nur Phenyldisulfid.

G) Versuche mit Diäthylacetessigester.

1. Diäthylacetessigester und Aethylmercaptan.

Durch die übliche Condensation wurde zunächst

α-Diäthyl-β-Dithioäthylbuttersäureäthylester (Diäthylacetessigesteräthylmercaptol), $CH_3.C(SC_2H_5)_2.C(C_2H_5)_2.COOC_2H_5$,

als zersetzliches Oel erhalten. Derselbe ergab durch wiederholte Oxydation in sehr schlechter Ausbeute

α-Diäthyl-β-diäthylsulfonbuttersäureäthylester (Diäthylacetessigesterdiäthylsulfon), $CH_3.C(SO_2.C_2H_5)_2.C(C_2H_5)_2.COOC_2H_5$,

der sich am besten durch Abblasen des zurückgebildeten Acetessigesters mit Wasserdampf reinigen liess.

Der Körper war leicht löslich in Aether, ziemlich leicht löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in kaltem

Wasser, wenig löslich in heissem Wasser. Er lässt sich aus Wasser, noch besser aber aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Die Krystalle schmolzen bei 84 — 86°. Nach wiederholtem Umkrystallisiren gaben die Analysen zwar gut übereinstimmende Resultate, die aber nicht sehr gut mit der berechneten Formel übereinstimmten. Immerhin lassen dieselben kaum einen Zweifel, dass das erwartete Disulfon vorliegt.

Der Körper war also wahrscheinlich noch unrein; es musste aber wegen der Kostbarkeit der Ausgangsmaterialien und der ausserordentlich schlechten Ausbeute auf weitere Bearbeitung verzichtet werden.

0.1377 g Sbst.: 0.1942 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{28}S_2O_6$. Ber. S 18.0. Gef. S 19.4.

Durch Verseifung dieser Verbindung konnte in geringer Menge eine Säure gewonnen werden, doch war die Ausbeute so gering, dass auf ihre weitere Untersuchung verzichtet werden musste.

2. Diäthylacetessigester und Benzylmercaptan

ergaben bei der Condensation ein schweres Oel, das wahrscheinlich

α-Diäthyl-β-Dithiobenzylbuttersäureäthylester

war.

Dieses Oel wurde wie gewöhnlich oxydirt. Es entstand stets, ausser einigem zurückgebildetem Diäthylacetessigester, ein Product, das aus heissem Alkohol in weissen Blättchen krystallisirte, die zwischen 145° und 148° schmolzen. Die Analysen bewiesen, dass in dem erhaltenen Product Benzylsulfon, $(C_7H_7)_2SO_2$ vorlag.

3. Diäthylacetessigester und Amylmercaptan

ergaben ein hellroth gefärbtes Oel, welches wahrscheinlich

α-Diäthyl-β-Dithioamylbuttersäureäthylester (Diäthylacetessigesteramylmercaptol), $CH_3.C(SC_5H_{11})_2.C(C_2H_5)_2.COOC_2H_5$,

war.

Dieses wurde mit wässriger Permanganat-Lösung mehrfach oxydirt, mit schwefliger Säure entfärbt und durch Ausäthern gewonnen. Trotz mehrmaliger Wiederholung des Processes war das Oel, in welchem

α-Diäthyl-β-Diamylsulfonbuttersäureäthylester (Diäthylacetessigesterdiamylsulfon), $CH_3.C(SO_2.C_5H_{11})_2.C(C_2H_5)_2.COOC_2H_5$,

vermuthet wurde, nicht zum Erstarren zu bringen oder auf andere Weise zu reinigen. Es wurden daher mit dem Oel selbst Verseifungsversuche gemacht. Dieselben ergaben nur ein Oel von sauren Eigen-

schaften. Dieses wurde zur Reinigung einer Destillation unterzogen und ging zwischen 175° und 185° bei 763 mm Barometerdruck über. Es erwies sich als eine schwefelfreie Säure und zwar nach der Analyse des Silbersalzes als Valeriansäure.

Da die Verseifung unvollkommen war, wurde ein Versuch gemacht, den durch wässrige Natronlauge unverseift gebliebenen Rückstand mit alkoholischer Kalilauge (5:1) zu verseifen. Er wurde mit der Lauge ungefähr 4—5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Product wurde mit Wasser verdünnt und der Alkohol abdestillirt. Hierbei ging mit dem Alkohol eine ölige Flüssigkeit über. Dieselbe destillirte nach der Isolirung unter gewöhnlichem Druck bei 220—230°. Die Analysen liessen auf eine ungesättigte Verbindung $C_{14}H_{28}SO_2$ schliessen.

Die Constitution dieser Verbindung konnte nicht festgestellt werden.

0.1390 g Sbst.: 0.3247 g CO_2, 0.1400 g H_2O. — 0.0452 g Sbst.: 0.0400 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{28}SO_2$. Ber. C 64.5, H 10.8, S 12.3.
Gef. » 64.7, » 11.2, » 12.2.

4. Diäthylacetessigester und Phenylmercaptan lieferten bei der üblichen Condensation ein Oel, das schwerer als Wasser und vermuthlich

α-Diäthyl-β-Dithiophenylbuttersäureäthylester (*Diäthylacetessigester-phenylmercaptol*), $CH_3.C(SC_6H_5)_2.C(C_2H_5)_2.COOC_2H_5$

war.

Es lieferte bei der Oxydation in saurer Lösung Spaltungsproducte, von denen nur der zurückgebildete Diäthylacetessigester und Phenyldisulfid isolirt werden konnten.

Der experimentelle Theil der vorliegenden Arbeit wurde von verschiedenen Herren, und zwar die Abschnitte A, B und C von Hrn. A. Deinhardt, D und E von Hrn. O. Claudius und F und G von Hrn. A. Ebers bearbeitet.

410. W. Falta: Ueber die Bildung von Harnstoff bei der Oxydation physiologischer stickstoffhaltiger Substanzen mit Permanganat in saurer Lösung.

[Aus dem medicinisch-chemischen Institut der kais. königl. Deutschen Universität in Prag.]

(Eingegangen am 7. August 1901.)

In einer Reihe von Publicationen hat Ad. Jolles die Angabe gemacht, dass beim Kochen physiologisch wichtiger, stickstoffhaltiger Körper mit Permanganat und verdünnter Schwefelsäure entweder aller Stickstoff quantitativ als Harnstoff erhalten wird, oder nur gewisse, in der Verbindung enthaltene Atome als Harnstoff auftreten, bestimmte andere als Ammoniak oder als Amine. Jolles hält die Lösungen bis 10 Stdn. im Sieden, und behauptet [1]), dass sich der Harnstoff auch dann nicht zersetze, wenn sich in der Flüssigkeit bis 4 pCt. Schwefelsäure befänden. Dabei kocht er [2]) die Flüssigkeit auf das halbe Volumen ein, ehe er das verdunstete Wasser ersetzt.

Diese Angaben stehen mit Allem, was man über die Zersetzbarkeit des Harnstoffes weiss, in vollem Widerspruch, und erregen schon darum Befremden. Durch besondere Versuche habe ich mich überzeugt, dass der Harnstoff auch unter den von Jolles angegebenen Bedingungen eine Zersetzung in Kohlensäure und Ammoniak erleidet.

Der Harnstoff wurde in 350 ccm Wasser und 10 ccm concentrirter Schwefelsäure 10 Stdn. im Rückflusskühler gekocht; nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge nahezu neutralisirt, auf etwa 100 ccm eingedampft, das gebildete Ammoniak nach Zusatz von überschüssiger Kalkmilch im Vacuum unterhalb einer Temperatur von 50° abdestillirt und in $^1/_4$-*n*.-Schwefelsäure aufgefangen.

Bei dieser Art der Destillation wird nach Söldner [3]) der Harnstoff nicht zersetzt, was ich bestätigen kann. Bei der Destillation von 0.2536 g Harnstoff in 100 ccm Wasser mit Kalkmilch sollten für die vorgelegte Schwefelsäure 50.0 ccm $^1/_{10}$-*n*.-Lauge verbraucht werden; verbraucht wurden 49.9 ccm.

Ein Versuch mit 0.2393 g Harnstoff ergab, dass sich beim 10-stündigem Kochen mit der verdünnten Schwefelsäure 71.8 pCt. desselben zu Ammoniak zersetzt hatten.

In den Versuchen von Jolles wird die Substanz jedoch nicht nur mit Schwefelsäure behandelt, sondern gleichzeitig mit Permanganat. Béchamp [4]) hat nun die Angabe gemacht, dass unter diesen Umständen ein Theil des Harnstoffes zu Kohlensäure und Stickstoff zersetzt wird. Meine Versuche ergaben dagegen in Uebereinstimmung mit einer Erfahrung von Tiemann und Preusse [5]), dass unter den

---

[1]) Diese Berichte 33, 1247 [1900]. [2]) Diese Berichte 33, 2835 [1900].
[3]) Söldner, Zeitschr. für Biologie 38, 239 [1899].
[4]) Béchamp, Ann. d. Chem. u. Pharm. 100, 250, [1856].
[5]) Tiemann und Preusse, diese Berichte 12, 1915 [1879].

angeführten Bedingungen eine Oxydation des Harnstoffes nicht stattfindet. Die gegentheilige Angabe von Béchamp würde sich erklären, wenn er mit chloridhaltigen Lösungen gearbeitet hätte.

Ich habe eine Lösung von 0.4882 g Harnstoff in 350 ccm Wasser und 10 ccm concentrirter Schwefelsäure 10 Stdn. lang am Rückflusskühler im Sieden erhalten und allmählich 20 ccm einer 0.8-procentigen Permanganatlösung — wie sie Jolles gebraucht — zufliessen lassen. Nach dieser Zeit wurde die farblose Flüssigkeit von dem reichlich abgeschiedenen Braunstein abfiltrirt, dieser mit heissem Wasser säurefrei gewaschen, und die gesammte Flüssigkeit halbirt. Die eine Hälfte wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und in ihr der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt, wobei aller Stickstoff des verwendeten Harnstoffes (bis auf 0.06 pCt.) wiedergefunden wurde. Aus der anderen Hälfte wurde in der oben angegebenen Weise das Ammoniak abdestillirt. Die gefundene Menge betrug 66.1 pCt. des Harnstoffes.

Bei einem zweiten solchen Versuch mit 0.2505 g Harnstoff wurde eine 70.0 pCt. des Harnstoffes entsprechende Menge Ammoniak nachgewiesen.

Die Bildung des Braunsteines erklärt sich wohl aus dem Zerfalle der in Freiheit gesetzten Uebermangansäure bei dem stundenlangen Kochen.

Die mitgetheilten Thatsachen sprechen keineswegs zu Gunsten der von Jolles gemachten Angaben; sie sind vielmehr geeignet, ihre Richtigkeit in ernste Zweifel zu ziehen. Um zu erfahren, woraus das von Jolles erhaltene Oxydationsproduct eigentlich besteht, habe ich die Versuche von Jolles mit drei Substanzen wiederholt.

1. Oxydation der Hippursäure.

Wie Jolles [1]) berichtet, erfolgt hier die Bildung des Harnstoffes unter Einhaltung des von ihm beschriebenen Verfahrens quantitativ. Für dieses merkwürdige Resultat habe er den Reactionsmechanismus vor der Hand nicht feststellen können. Nach seiner Angabe wurde der Harnstoff als Oxalat gewonnen und als solcher durch eine vollständige Elementaranalyse, sowie durch Bestimmung der Oxalsäure mittels Permanganates nachgewiesen.

Das Verfahren von Jolles besteht darin, dass man Mengen von 0.5 g Hippursäure mit 400 ccm Wasser und 5 ccm, besser 10 ccm, concentrirter Schwefelsäure in einem offenen Becherglase im Kochen erhält und zur Oxydation eine 0.8-procentige Permanganatlösung verwendet. Man setzt nur 0.5 ccm der Lösung auf einmal zu, eine neue Menge erst nach Entfärbung der Flüssigkeit. Die Oxydation ist vollendet, wenn die Flüssigkeit nach dem letzten Zusatze nach halbstündigem Kochen die Farbe nicht mehr verändert, was nach ungefähr 10-stündigem Kochen der Fall ist. Wenn die Flüssigkeit auf die Hälfte eingedampft ist, füllt man mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen wieder auf.

Die Mischung wird hierauf in der Kälte mit Natronlauge neutralisirt, auf ein kleines Volumen eingedampft, mit absolutem Alkohol versetzt, von

[1]) Diese Berichte 33, 2834 [1900].

den ausgeschiedenen Salzen befreit, wieder verdampft und das Fällen mit Alkohol und Verdunsten so oft (8 — 10-mal) wiederholt, bis das auf 20—30 ccm eingedampfte Filtrat beim Erkalten kein Salz mehr abscheidet. Die Flüssigkeit wird dann mit ätherischer Oxalsäurelösung im Ueberschuss versetzt und der entstandene Niederschlag nach 24 Stdn. mit Aether oxalsäurefrei gewaschen. Das Trocknen nahm Jolles im Vacuum vor.

Von dieser Vorschrift war ich genöthigt, in einem Punkte abzuweichen. Der von Jolles angegebene Endpunkt der Reactionen, das Bestehen der Rothfärbung durch längere Zeit, war in keinem Falle zu erreichen. Für die hypothetische Oxydation des Glykocolls von 0.5 g Hippursäure zu Harnstoff sind 66 ccm 0.8-procentige Permanganatlösung erforderlich. Anfangs verschwand das Permanganat schnell, später immer langsamer und nach Verbrauch von 40—47 ccm des Permanganats ging der gebildete Braunstein nicht mehr in Lösung, obwohl, wie sich an der Oberfläche der Flüssigkeit erkennen liess, Entfärbung noch stattfand. Um den Verlust an Oxydationsmittel zu decken, der durch den ausgefallenen Braunstein verursacht wurde, habe ich in den einzelnen Versuchen die berechnete Menge von Permanganatlösung um 10—30 ccm überschritten. Wäre dabei auch mehr als die zur Oxydation erforderliche Menge Permanganats verbraucht worden, was jedoch nicht wahrscheinlich ist, so hätte dadurch doch die Bildung von Harnstoff nicht geschädigt sein können; denn wie oben gezeigt, wird der Harnstoff durch Permanganat nicht oxydirt.

Damit das Flüssigkeitsvolumen leichter constant erhalten werden kann, wurden die Reactionen in Kochflaschen vorgenommen. Concentriren der Säure auf das Doppelte durch Eindampfen, wie Jolles gethan hat, ist sicher der Erhaltung des Harnstoffes nachtheilig. Die Kochdauer betrug in jedem Falle 10 Stdn.

In zwei Versuchen wurde die Flüssigkeit nach der Oxydation direct zu Ammoniakbestimmungen verwendet. Sie wurde vom Braunstein abfiltrirt, mit Natronlauge nahezu neutralisirt und auf ein kleines Volumen eingedampft. Dabei sich ausscheidendes Manganoxyd wurde durch Filtration entfernt. Nach jeder Filtration wurde das Filter säurefrei gewaschen. In der concentrirten Flüssigkeit wurden 91.2 und 88.5 pCt. des Stickstoffs der verwendeten Hippursäure als Ammoniak wieder gefunden.

Es wurden ferner einige Male mehrere Portionen Hippursäure zu 0.5 g nach der von Jolles vorgeschriebenen Weise verarbeitet und der zuletzt mit ätherischer Oxalsäurelösung erhaltene Niederschlag *im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.* Er stellte ein feines, weisses, leichtes Pulver dar. Nach Jolles besteht dieses Product aus analysenreinem, oxalsaurem Harnstoff.

Von dem Pulver wurden 0.35 g auf Harnstoff untersucht. Die Substanz wurde mit Baryumcarbonat versetzt, mit Wasser aufgekocht,

im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand in der Kälte mit Aether-Alkohol ausgezogen. Auf diese Weise kann man, wie ich mich überzeugt habe, aus sehr geringen Mengen oxalsauren Harnstoffs den Harnstoff wiedergewinnen. Die ätherisch-alkoholische Lösung aus dem Oxydationsproduct hinterliess aber beim Verdunsten keine Nadeln, sondern mikroskopisch kleine, unregelmässig begrenzte Plättchen in amorpher Substanz. Concentrirte Salpetersäure löste die Plättchen grösstentheils, ohne dass sich darauf salpetersaurer Harnstoff ausschied.

Von zwei Producten verschiedener Darstellung wurde der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt und in dem einen 0.34, in dem anderen 0.63 pCt. Stickstoff gefunden.

Das Product enthielt Manganoxydul; in dem einen Präparate, welches 0.63 pCt. Stickstoff ergab, wurden 6.91 pCt. Manganoxydul gefunden.

Zur Bestimmung des Mangans wurde die Substanz mit Salpetersäure und Kaliumchlorat oxydirt, der gebildete Braunstein säurefrei gewaschen und in einer Kohlensäureatmosphäre mit Ferroammoniumsulfat reducirt. Das überschüssige Ferrosalz wurde mit $^1/_{10}$-n.-Permanganat zurücktitrirt.

Endlich hinterliessen 0.1655 g Substanz beim Glühen 0.0902 g braunen Rückstand. Sieht man ab von der Gewichtszunahme, welche das Manganoxydul bei der Verwandlung in Manganoxydoxydul beim Glühen erfahren hat, so beträgt der Gehalt des untersuchten Productes an nicht feuerflüchtiger Substanz 54.5 pCt.

Das Glykocoll selbst verhält sich im Wesentlichen so, wie das in der Hippursäure enthaltene, nur wird es viel langsamer oxydirt. Bei vier Versuchen wurden bei 10—29-stündiger Dauer der Oxydation 32.6—63.2 pCt. seines Stickstoffes als Ammoniak bestimmt. Die Oxydationsflüssigkeit enthielt den ganzen Stickstoff des angewandten Glykocolls.

Was Jolles für reinen oxalsauren Harnstoff ausgegeben hat, ist also keinesfalls solcher.

2. Oxydation des Asparagins.

Jolles[1]) hat die Angabe gemacht, dass durch das geschilderte Verfahren wohl das Asparagin, aber nicht die Asparaginsäure zu Harnstoff oxydirt werde. Belegt ist diese Angabe gleichfalls durch die Elementaranalyse des oxalsauren Harnstoffs.

In meinen Versuchen verlief die Oxydation des Asparagins wie die der Hippursäure. Die Flüssigkeit schied zuletzt Braunstein ab und blieb nach Zusatz von Permanganat niemals längere Zeit roth. Die Oxydation wurde daher wie die der Hippursäure vorgenommen

[1]) Diese Berichte 34, 386 [1901].

durch Zusatz der berechneten Menge Permanganat. Um 0.5 g Asparagin zu Harnstoff zu oxydiren, sind 183 ccm einer 0.8-procentigen Permanganatlösung erforderlich. Es ist dabei angenommen, dass die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak auftritt.

In zwei, mit verschiedenen Mengen Asparagins angestellten Versuchen wurde nur die Flüssigkeit analysirt, und zwar in der einen Hälfte der Gesammtstickstoff, in der anderen das Ammoniak bestimmt. An Stickstoff wurden gefunden 20.98 und 21.21 pCt. des verwendeten Asparagins (ber. 21.21 pCt.) und an Ammoniak 95.64 und 96.07 pCt. des Gesammtstickstoffs. Es war also nahezu aller Stickstoff des Asparagins in Ammoniak übergeführt worden.

Die von Jolles als oxalsaurer Harnstoff erklärte Substanz hinterliess beim Glühen 35.72 pCt., wovon nach einer Bestimmung des Mangans im Glührückstande 18.46 pCt. auf Manganoxydoxydul kamen.

In der Substanz selbst waren 11.08 pCt. Stickstoff enthalten. Bei einem zweiten Versuche wurden in dem vermeintlichen Harnstoffoxalate 16.15 pCt. Stickstoff direct bestimmt und 16.11 pCt. als Ammoniak nachgewiesen. Der Stickstoffgehalt der Substanz rührt also ganz vom Ammoniak her.

Aus der Analyse der aus der Hippursäure und dem Asparagin erhaltenen Oxydationsproducte geht also hervor, dass die von Jolles als oxalsaurer Harnstoff bezeichneten Substanzen überhaupt keinen Harnstoff enthalten. Zu Harnstoff können Glykokoll und Asparagin allerdings durch Permanganat oxydirt werden, aber, wie Hofmeister[1]) dargethan hat, in Gegenwart von freiem Ammoniak. In saurer Lösung vollzieht sich diese oxydative Synthese dagegen nicht. Die Oxydation hat in diesem Fall nur die Bildung von Ammoniak zur Folge.

3. Oxydation der Harnsäure.

Bei der Oxydation der Harnsäure nach Jolles[2]) liegen die Verhältnisse insofern wesentlich anders, als der Harnstoff in der Harnsäure präformirt enthalten ist, und nicht erst durch die Oxydation zu entstehen braucht. In der That lässt sich Harnstoff in den Zersetzungsproducten leicht nachweisen. Die Oxydation wurde in der von Jolles[3]) angegebenen Weise vorgenommen, indem so lange 0.8-procentige Permanganatlösung (immer 5 ccm auf einmal) zufliessen gelassen wurde, bis nach 10—15 Minuten keine Entfärbung mehr erfolgte. Die dann zugesetzte Menge Permanganat stimmte in der That mit der für die Oxydation berechneten — 1 g Harnsäure braucht 141 ccm der verwendeten Permanganatlösung — überein; aber unter quantitativer

[1]) Hofmeister, Archiv f. exper. Pathologie 37, 435 [1897].
[2]) Diese Berichte 33, 1246 [1900].
[3]) Zeitschr. für physiolog. Chem. 29, 222 [1900].

Ueberführung des Stickstoffs in Harnstoff, wie Jolles[1]) es angiebt, verläuft die Reaction keineswegs. In zwei Versuchen konnte ich in der Oxydationsflüssigkeit 14.9 und 17.7 pCt. vom Stickstoff der verwendeten Harnsäure als Ammoniak nachweisen.

Der Oxalsäureniederschlag, welcher nach Jolles den gesammten Stickstoff der angewandten Harnsäure als oxalsauren Harnstoff enthält, hat im Ganzen die Beschaffenheit wie in den bereits beschriebenen Fällen. Einmal wurden von mir in demselben 8.67 pCt. Gesammtstickstoff und 1.47 pCt. Stickstoff als Ammoniak gefunden, bei einem zweiten Versuche betrugen die entsprechenden Zahlen 16.27 und 1.55 pCt. Einer dieser Niederschläge hinterliess beim Glühen 31.64 pCt. Rückstand mit 1.78 pCt. Manganoxydul, in einem zweiten solchen Niederschlag wurden 1.04 pCt. Manganoxydul gefunden.

411. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. August 1901.)

Salzartige Verbindungen von stickstofffreien sauerstoffhaltigen Substanzen sind schon seit längerer Zeit bekannt. So haben Baeyer und Emil Fischer[2]) eine Verbindung von Fluoresceïn mit Schwefelsäure und von Orcinphtaleïn mit Salzsäure dargestellt und analysirt. Kurze Zeit darauf haben Dale und Schorlemmer[3]) Verbindungen des Aurins mit Säuren beschrieben. Sie sagen: »Aurin hat nur schwach saure Eigenschaften und bildet mit Basen unbeständige Verbindungen. Dagegen ist es scharf ausgesprochene Base und verbindet sich mit Säuren zu Salzen, welche sehr beständig sind und ausgezeichnet krystallisiren.« Untersucht wurde namentlich ein salzsaures und ein schwefelsaures Salz. Claisen und Ponder[4]) beobachteten ein rothes unbeständiges Additionsproduct von Salzsäure und Dibenzalaceton. Wallach[5]) untersuchte genauer schon früher beobachtete Additionsproducte von Halogenwasserstoffsäuren und Cineol. A. G. Perkin[6]) hat endlich eine ganze Reihe von salzartigen Verbindungen gelber Farbstoffe beschrieben und gezeigt, dass die Quercetingruppe, welche

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. 29, 238.
[2]) Ann. d. Chem. 183, 27, 68 [1876]. [3]) Ann. d. Chem. 196, 84 [1879].
[4]) Ann. d. Chem. 223, 142 [1884]. [5]) Ann. d. Chem. 246, 281 [1888].
[6]) Chem. Soc. Tr. 69, 1439 [1896].

sich vom Pyron ableitet, besonders geneigt ist, salzartige Verbindungen zu liefern.

Während A. G. Perkin sowohl wie alle früheren Autoren diese Säureverbindungen entweder als Molekularverbindungen oder als chemische Verbindungen in dem älteren Sinne auffassten, haben Collie und Tickle[1]) den Versuch gemacht, die Natur derselben durch Vierwerthigkeit des Sauerstoffs zu erklären, indem sie annahmen, dass der Sauerstoff sich Säuren gegenüber ebenso vierwerthig verhalten könne, wie der Stickstoff im Ammoniak fünfwerthig. Sie bezeichneten daher diese Substanzen als Oxoniumsalze. Collie und Tickle stellten Salze des Dimethylpyrons mit den Halogenwasserstoffsäuren, Platinchloridchlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, Weinsäure, Chloressigsäure, Salicylsäure und Pikrinsäure dar.

Sie sagen über diese Salzbildung: »Die Tendenz des Sauerstoffs, Salze von bestimmter Zusammensetzung zu bilden, in denen die Vierwerthigkeit desselben evident ist, kann nur eine schwache sein, und es wird daher nur in besonders günstigen Fällen möglich sein, die Isolirung dieser Verbindungen zu bewirken. Die Combination eines Sauerstoffatoms mit fünf Kohlenstoffatomen zu einem Ringe scheint ein solcher günstiger Fall zu sein.« Sie schreiben demnach dem Brückensauerstoff des Dimethylpyrons die Fähigkeit zu, Salze zu bilden. Da wir bei dem Studium der Peroxyde genöthigt waren, die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs mit in Betracht zu ziehen, haben wir die Versuche von Collie und Tickle wiederholt und uns dabei überzeugt, dass die von diesen Autoren beobachteten salzbildenden Affinitäten mit der Bildung der Peroxyde nichts zu thun haben. Auch besitzen die Peroxyde, wie z. B. das Diäthylperoxyd, nicht die Eigenschaft, sich mit Säuren zu vereinigen. Dagegen haben wir die Beobachtungen dieser Autoren nicht nur bestätigen können, sondern auch gefunden, dass das einfache Sauerstoffatom in allen Formen, in denen es in der organischen Chemie vorkommt, zur Salzbildung befähigt ist, und dass es nicht nur in besonders günstigen Fällen, wie Collie und Tickle meinen, gelingt, wohlcharakterisirte Sauerstoffsalze zu erhalten, sondern mit wenigen Ausnahmen immer, wenn man nur die richtigen Säuren wählt und unter geeigneten Bedingungen arbeitet.

I. Constatirung der Thatsache, dass alle Klassen der organischen Sauerstoffverbindungen basische Eigenschaften besitzen.

Organische Sauerstoffverbindungen aller Art verhalten sich complexen Säuren gegenüber wie Basen und geben unter geeigneten Bedingungen krystallisirte Salze. Durch verschiedene Umstände wird

[1]) Chem. Soc. Tr. **75**, 710 [1899].

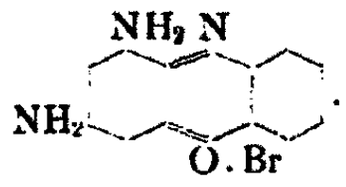
die Basicität des Sauerstoffs so erhöht, dass auch gewöhnliche Säuren gut krystallisirte Salze geben, wie z. B. beim Cineol. Diese Salze werden, wie die Salze schwacher Ammoniakbasen, durch Wasser zersetzt. Wenn aber in einem Molekül günstig wirkende Gruppen enthalten sind, so kann die Basicität des Sauerstoffs so gesteigert werden, dass die Salze, wie z. B. beim Dimethylpyron, aus Wasser umkrystallisirbar sind. Die Löslichkeit der Säure und der Base in Wasser spielt in Bezug auf die Beständigkeit der Salze gegen die Einwirkung desselben eine ähnliche Rolle, wie es bei den Ammoniaksalzen der Fall ist.

II. Die Zusammensetzung der Sauerstoffsalze entspricht ganz der der Ammoniaksalze.

Die Zusammensetzung der Salze ist eine bestimmte: auf jedes Wasserstoffion der Säure kommt ein Molekül der Sauerstoffbase. Mehrbasische Säuren geben neutrale und saure Salze; es ist aber nie beobachtet worden, dass auf ein Wasserstoffion der Säure zwei oder mehr Moleküle der Base kommen. Ist die Base leicht flüchtig, so verdunstet sie an der Luft, und es hinterbleibt entweder ein saures Salz oder die Säure selbst, genau wie es auch bei gewissen Ammoniaksalzen beobachtet wird.

III. Oxoniumtheorie.

Der naheliegendste Gedanke ist daher, wie Collie und Tickle es gethan haben, anzunehmen, dass der Sauerstoff ebenso zwei- und vier-werthig auftritt, wie der Stickstoff in dem Ammoniak drei- und in den Ammoniumsalzen fünf-werthig. Allerdings ist man noch nicht im Stande gewesen, ein dem Tetramethylammoniumhydroxyd entsprechendes Trimethyloxoniumhydroxyd oder eine analoge Substanz darzustellen, und unsere darauf hinzielenden Versuche haben auch nur ein negatives Resultat ergeben. So ist Jodmethyl auf die kräftigste Sauerstoffbase, das Dimethylpyron, auch bei langem Stehen ohne Einwirkung, und Dimethylsulfat liefert damit zwar einen gelben Syrup, der aber offenbar ein Methylsulfat des Trimethylpyrons nicht enthält, da er mit Ammoniak eine Base liefert, von Kali dagegen unter Rothfärbung zersetzt wird. Indessen hat namentlich Kehrmann[1]) eine Klasse der von ihm untersuchten complicirten Verbindungen durch die Annahme eines vierwerthigen Sauerstoffs zu erklären versucht, indem er z. B. das Diaminophenazoxoniumbromid folgendermaassen formulirt:



[1]) Diese Berichte 32, 2601 [1899].

Wir wollen aber vorläufig nicht auf die Besprechung dieser complicirten Substanzen eingehen und uns darauf beschränken, aus dem Verhalten der einfachsten salzartigen Verbindungen die Gründe abzuleiten, welche man für und gegen die Oxoniumtheorie geltend machen kann.

Für die Oxoniumtheorie spricht ausser dem Umstand, dass die Salze der Sauerstoffverbindungen wie die Ammoniumsalze zusammengesetzt sind, 1) der Umstand, dass diese Salze nicht als chemische Verbindungen des zweiwerthigen Sauerstoffs im Sinne der älteren Valenztheorie aufgefasst werden können, und 2) dass dieselben Einflüsse, welche die Basicität des Stickstoffs erhöhen und verringern auch in demselben Sinne auf die Basicität des Sauerstoffs einwirken.

1) Die Sauerstoffsalze sind keine Verbindungen des zweiwerthigen Sauerstoffs im Sinne der älteren Valenztheorie.

Für die Salze des einfach gebundenen Sauerstoffs ergiebt sich dieser Satz von selbst. Für den doppelt gebundenen Sauerstoff haben wir den Beweis beim Dibenzalaceton im experimentellen Theil geführt und gezeigt, dass dem salzsauren Salz desselben nicht die Formel

$$C_6H_5.CH:CH.C(OH)Cl.CH:CH.C_6H_5$$

sondern:

$$C_6H_5.CH:CH.\overset{+}{C}O.CH:CH.C_6H_5 \quad HCl$$

zukommt. Auch spricht dafür in entscheidender Weise das ganz gleiche Verhalten der Aether einerseits, und der Ketone und Aldehyde andererseits, gegen die complexen Säuren.

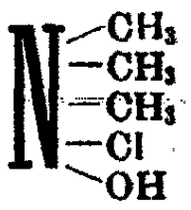
2) Dieselben Einflüsse, welche die Basicität des Stickstoffs erhöhen und verkleinern, wirken in demselben Sinne auf die Basicität des Sauerstoffs.

Hat das Wasser basische Eigenschaften? Wir sind geneigt, diese Frage zu verneinen, da die Säuren zwar auf das Wasser einwirken und durch dasselbe ionisirt werden, ohne dass man aber im Stande wäre, bestimmte Verbindungen von Wasser mit Säuren herzustellen, deren Zusammensetzung der der Ammoniaksalze entspräche. Das Krystallwasser kann man nicht als Beweis der basischen Natur anführen, da dasselbe sich nicht nur mit Säuren, sondern auch mit allen möglichen anderen Substanzen in den verschiedensten Verhältnissen vereinigt. Das Wasser ist daher neutral, wird aber zu einer Base, wenn der Wasserstoff durch Alkyl ersetzt wird, indem die basischen Eigenschaften der Alkyle auf das Sauerstoffatom übertragen werden, gerade ebenso, wie der Eintritt der Alkyle das Ammoniak stärker

basisch macht. Es steht daher das Wasser in der Mitte zwischen Ammoniak und Schwefelwasserstoff, welcher sauer ist. Durch Alkylirung wird das Ammoniak zu einer starken, das Wasser zu einer schwachen Base und der saure Schwefelwasserstoff zu einem neutralen Körper, da das Schwefeläthyl sich mit complexen Säuren nicht verbindet. Durch weitere Alkylirung wird die Basicität des Stickstoffs noch erhöht, das neutrale Schwefeläthyl wird zu einer Base, dem Triäthylsulfiniumhydroxyd, und demgemäss ist zu vermuthen, dass, wenn es gelänge, ein Trialkyloxoniumhydroxyd darzustellen, dieses eine kräftige Base sein würde. Folgende Tabelle verdeutlicht diese Verhältnisse:

NH_3	OH_2	SH_2
Base	neutral	sauer
$N(C_2H_5)_3$	$O(C_2H_5)_2$	$S(C_2H_5)_2$
starke Base	schwache Base	neutral
$N(C_2H_5)_4OH$	$O(C_2H_5)_3OH$	$S(C_2H_5)_3OH$
sehr starke Base	hypothetische Base	Base

Eine weitere Bestätigung für diese Ansicht liefern die Betrachtungen, welche Willstätter [1]) über die Constitution der Salze der Trialkylaminoxyde angestellt hat. Derselbe hat gefunden, dass unterchlorige Säure auf tertiäre Amine in der Weise einwirkt, dass unter Elimination von Alkohol ein Dialkylaminchlorid entsteht. Unter der Annahme, dass die primäre Wirkung der unterchlorigen Säure, ebenso wie bei der von J. v. Braun [2]) beobachteten Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine, in einer Addition besteht, muss dieses hypothetische Additionsproduct die Formel

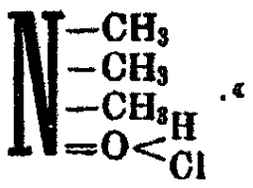


besitzen. Da dieses aber sofort zerfällt, kann es nicht identisch sein mit dem äusserst beständigen Chlorhydrat der Trialkylaminoxyde; Willstätter sagt darüber S. 1638:

»Weit wahrscheinlicher erscheint es mir auf Grund unserer Versuche, dass den Derivaten der Aminoxyde eine andere Constitution zukommt, dass nämlich in diesen Verbindungen nicht die Stickstoff-sauerstoffdoppelbindung der Angriffspunkt für diese Additionen ist, sondern der Sauerstoff allein, indem er in den vierwerthigen Zustand übergeht (man vergleiche die Arbeiten von Collie und Tickle,

[1]) Diese Berichte 33, 1636 [1900]. [2]) Diese Berichte 33, 1488 [1900].

sowie von Kehrmann). Den Trialkylaminoxydsalzen wären demnach folgende Formeln beizulegen, z. B.:



Diese Theorie steht im besten Einklang mit den oben gegebenen Auseinandersetzungen. Wenn die Alkyle die Basicität des Sauerstoffs nur wenig erhöhen, muss das mit demselben verbundene Trialkylamin dies in viel höherem Grade thun, und es kann dann nicht Wunder nehmen, wenn die Oxoniumsalze den Charakter von Salzen starker Basen annehmen.

Wir möchten bemerken, dass diese Betrachtungen Willstätter's den ersten Anstoss zu der vorliegenden Arbeit gegeben haben.

Während der Eintritt positiver Gruppen, wie der Alkyle, den Sauerstoff im Wasser basisch macht, so ist dies beim Eintritt negativer Gruppen, wie z. B. des Phenyls, nicht der Fall. Phenol, Benzophenon usw. geben mit Säuren keine Salze. Es steht dies in voller Uebereinstimmung mit dem Verhalten des Ammoniaks, welches durch den Eintritt von Phenyl den basischen Charakter verliert. Diphenylamin ist eine schwache, Triphenylamin gar keine Base mehr.

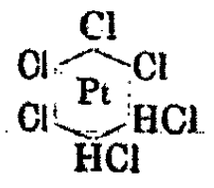
Eine auffallende Erscheinung bei den Oxoniumsalzen ist, dass die Spannung, in der das Sauerstoffatom sich befindet, die Basicität zu vergrössern scheint. So ist das Cineol, welches durch Säuren leicht gesprengt wird, besonders ausgezeichnet durch die Leichtigkeit der Salzbildung. Ebenso sind die Ketone, in denen der Sauerstoff mit doppelter Bindung am Kohlenstoff hängt, kräftige Basen. Ja, es scheinen sogar doppelte Kohlenstoffbindungen, die sich in der Nachbarschaft befinden, einen verstärkenden Einfluss auf die Basicität auszuüben, wie man aus dem Verhalten des Benzalacetons, des Dibenzalacetons und des Dimethylpyrons sieht, welche sehr starke Basen sind. Auf eine solche Ursache ist wohl auch die ausserordentlich grosse Basicität der eine chinoïde Gruppe enthaltenden Farbstoffe, wie die der Phtaleïne und des Aurins, zurückzuführen.

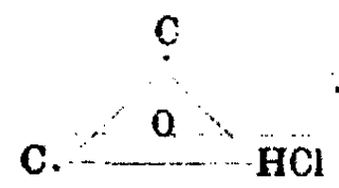
Wenn man sich nun die Frage vorlegt, ob dasselbe auch bei den Aminen der Fall ist, so befindet man sich aus Mangel an experimentellem Material in Verlegenheit. Es ist uns z. B. nicht bekannt, ob das Allylamin eine stärkere oder schwächere Base ist als das Propylamin. Nur bei den Anilinfarbstoffen ist man der Ansicht, dass die im chinoïden Kern befindliche Imidogruppe stärker basisch ist, als die Amidogruppen. Unter diesen Umständen erscheint es gerathen, die Beantwortung der Frage, ob in dieser Beziehung ein Unterschied zwischen Oxonium- und Ammonium-Salzen besteht, zu vertagen.

Anders steht es mit einer Erscheinung, welche, wie wir glauben, noch nie bei der Bildung von Ammoniumsalzen beobachtet worden ist, nämlich mit dem Einfluss der Zeit auf das Zustandekommen der Oxoniumsalze, wodurch ernste Bedenken gegen die Richtigkeit der Oxoniumtheorie wachgerufen werden.

Salzsaures Dimethylpyron löst sich nach Collie und Tickle ohne Veränderung in Wasser; versetzt man aber eine wässrige Lösung von Dimethylpyron mit ebenso viel Salzsäure, so hat man nicht eine Lösung des Salzes, sondern Dimethylpyron und Salzsäure neben einander. Das Salz bildet sich erst langsam, wenn man Dimethylpyron mit einem grossen Ueberschuss concentrirter Salzsäure verdunsten lässt. Es verhält sich das Dimethylpyron bei der Salzbildung daher ähnlich wie ein tertiärer Alkohol oder ein ungesättigter Kohlenwasserstoff. Bei der Salzbildung muss daher im Molekül des Dimethylpyrons etwas vor sich gehen. Verdrängung von Wasser kann dies wohl nicht sein, da die Substanz ohne Krystallwasser krystallisirt, und man wird unwillkürlich an die Bildung complexer Verbindungen erinnert, zu der auch in der Regel Zeit erforderlich ist. Wenn aber das salzsaure Dimethylpyron in die Klasse der complexen Verbindungen gehört, so darf man es nicht als ein Oxoniumsalz ansehen und dem Sauerstoff Vierwerthigkeit beilegen.

Fasst man die Oxoniumsalze als complexe Verbindungen auf, so würde man dem Sauerstoff zwei gewöhnliche und eine complexe Valenz zuschreiben müssen. Die complexe Valenz würde durch ein Säuremolekül, resp. durch das Aequivalent einer einbasischen Säure ersetzt sein. Der Sauerstoff erscheint dann im Sinne der Werner'schen Theorie als entsprechend einem halben Platinatom:





Das Chlorwasserstoffmolekül könnte dann nicht nur durch Säuren, sondern auch durch andere Moleküle ersetzt werden, und in der That existiren derartige Verbindungen auch, wie z. B. Bromide, Jodide u. s. w.

Diese Hypothese, welche manches für sich hat, wollen wir der Oxoniumtheorie an die Seite stellen, ohne uns vorläufig für die eine oder die andere zu erklären.

Salze der doppelten Kohlenstoffbindung.

Ausser dem Einfluss der Zeit auf die Bildung der Oxoniumsalze hat uns auch die Beobachtung, dass die Kohlenstoffdoppelbindung unter ähnlichen Umständen Salze bildet wie das Sauerstoffatom viel

zu denken gegeben. Wir wurden zu diesen Versuchen durch Hypothesen veranlasst, welche von Thiele über die Natur der doppelten Bindung aufgestellt worden sind.

Nachdem Armstrong in einer Reihe von Abhandlungen die Ansicht ausgesprochen, dass bei chemischen Bindungen immer etwas Anziehungskraft unverbraucht bleibt, und Nef[1]) etwas Aehnliches über die doppelte Bindung geäussert hatte, stellte Thiele[2]) eine genauer präcisirte Theorie dieser Bindung auf. Baeyer hat bekanntlich die Eigenschaften derselben mit denen einer elastischen Feder verglichen, die in der doppelten Bindung sich im Zustande der Spannung befindet. Nach ihm schlummert zwar in derselben ein gewisses Quantum von Energie, Letztere kann sich aber ohne Lösung der Bindung nicht geltend machen. Thiele erklärte das Verhalten der doppelten Bindung so, dass er annimmt, bei derselben würden zwar wie bei der Spannungstheorie zwei Valenzen beansprucht, dies habe aber nicht die in Anspruchnahme der ganzen Valenz zur Folge, sondern es bleibe ein Theil der Valenz — ähnlich wie beim Parallelogramm der Kräfte — übrig, welcher »Partialvalenz« genannt wird. Diese besitze die Eigenschaft einer ganzen Valenz insofern, als zwei Partialvalenzen sich bei der conjugirten, doppelten Bindung sättigen können. Thiele erklärte so die Addition in 1.4-Stellung bei zwei conjugirten, doppelten Bindungen.

Man sieht, dass das, was Baeyer »Spannung« genannt hat, im Lichte der Thiele'schen Theorie als »Abschwächung der Valenz« erscheint, und es fehlte dieser Theorie, um plausibel zu erscheinen, eigentlich nur der Umstand, dass es noch nicht geglückt war, die Partialvalenzen nachzuweisen, ohne die doppelte Bindung zu zerstören.

Wenn nun eine doppelte Bindung wirklich derartige freie Partialvalenzen enthält, so war es denkbar, dass dieselben, ähnlich wie die Oxoniumvalenzen des Sauerstoffes, im Stande sind, Säuren ohne Sprengung der doppelten Bindung salzartig festzuhalten, und dies scheint nun wirklich der Fall zu sein. Bringt man Amylen, Tetrahydrobenzol, Menthen oder Camphen mit Kobalticyankaliumlösung und starker Salzsäure zusammen, so bilden sich feste, Eisschollen ähnelnde Verbindungen, die genau so aussehen wie viele Oxoniumsalze der Kobalticyanwasserstoffsäure. Dieselben sind noch nicht analysirt, und wir wollen daher aus ihrer Bildung keine weitergehende Folgerungen ziehen und nur auf Folgendes aufmerksam machen. Wenn das Studium dieser Verbindungen dahin führt, die Theilbarkeit der Valenzen beim Kohlenstoff anzunehmen, so wird dies auch beim Sauerstoff gestattet sein. Und ebenso wenig wie man aus diesen Ver-

[1]) Ann. d. Chem. 298, 202 [1897]. [2]) Ann. d. Chem. 306, 87 [1899].

bindungen den Schluss ziehen wird, dass der Kohlenstoff fünf- oder sechs-werthig auftreten kann, wird es dann nöthig sein, eine höhere Valenz für den Sauerstoff anzunehmen. Man könnte dann den Versuch wagen, die Hypothese aufzustellen, dass der Sauerstoff nur zwei Affinitätscentra besitzt, von denen aus unter Umständen je zwei oder auch mehr Valenzen ausstrahlen können.

Wir verhehlen uns nicht, dass dies etwas abenteuerlich klingt und Gefahren für den Bestand unserer heutigen, so überaus einfachen Valenztheorie in sich birgt. Man darf sich indessen hierdurch nicht von der weiteren Verfolgung der Thiele'schen Ideen abschrecken lassen, wenn dieselben, wie es hier der Fall gewesen, zu überraschenden Entdeckungen führen.

Experimentelles.

In Anwendung kamen folgende complexe Säuren: Ferrocyanwasserstoffsäure, Ferricyanwasserstoffsäure, Kobalticyanwasserstoffsäure, Phosphorwolframsäure und Platinchlorid-Chlorwasserstoffsäure. Hauptsächlich studirt wurden die Salze der drei ersten Säuren, weil sie am leichtesten erhalten werden können. Dabei ist zu bemerken, dass einige sauerstoffhaltige Substanzen, die wir der Kürze halber als Sauerstoffbasen bezeichnen wollen, sich direct mit der complexen Säure in wässriger Lösung vereinigen, während in der Mehrzahl der Fälle Salzsäurezusatz nothwendig ist. Hierzu wurde in der Regel eine Lösung von Ferro-, Ferri- oder Kobalticyankalium angewendet, die mit Salzsäure bis zur beginnenden Fällung der complexen Säure versetzt war. Die Lösungen hatten für qualitative Versuche folgende Zusammensetzung:

1. 5 g Ferrocyankalium, 25 g Wasser, 25 g 20-procentige Salzsäure.

2. 20 g Ferricyankalium, 50 g Wasser, 60 g concentrirte Salzsäure, die wässrige Lösung des Salzes wurde in die Salzsäure hineingegossen und von dem abgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirt. Die Ferricyanwasserstoffsäure scheint am meisten Neigung zur Bildung von Salzen zu haben, ihre Anwendung hat aber den Uebelstand, dass sie bei Gegenwart starker Salzsäure leicht reducirt wird.

3. 3 g Kobalticyankalium, 9 g Wasser, 9 g concentrirte Salzsäure, die Lösung wurde von dem abgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirt. Die Kobalticyanwasserstoffsäure zeigt nicht so grosse Tendenz zur Salzbildung wie die Ferricyanwasserstoffsäure, sie hat aber vor dieser die grosse Beständigkeit voraus und vor der Ferrocyanwasserstoffsäure die viel grössere Löslichkeit, welche wie bei der Ferricyanwasserstoffsäure die Anwendung concentrirter Salzsäure gestattet.

Klasse I. Aether.

1. **Diäthyläther.** Bekanntlich fällt man die Ferrocyanwasserstoffsäure nach einem von Porret[1]) entdeckten und von Dollfus[2]) modificirten Verfahren aus der mit Salzsäure versetzten Lösung des Ferrocyankaliums mit Aether. Diesen Niederschlag hat man immer für Ferrocyanwasserstoff gehalten, er ist aber ferrocyanwasserstoffsaurer Aether oder das Ferrocyanhydrat des Aethers, wie man schon aus dem Verhalten desselben beim Trocknen ersieht. Die durch ätherhaltige Salzsäure von Chlorkalium befreiten Krystalle werden schnell weiss und verändern ihr Aussehen total. Eine Analyse derselben wurde wegen ihrer grossen Veränderlichkeit bisher nicht ausgeführt, indessen kann an der salzartigen Natur der Krystalle wegen des ganz analogen Verhaltens anderer Aetherarten nicht gezweifelt werden. Die wässrige Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure scheidet übrigens auch ohne Salzsäurezusatz mit Aether Krystalle aus.

Das oben angegebene Ferricyanwasserstoffsäurereagens giebt mit Aether ein in demselben unlösliches braunes Oel, welches nach dem Verdunsten des überschüssigen Aethers braune lange Nadeln hinterlässt, die sich schliesslich, wenn aller Aether verschwunden ist, wieder lösen.

Das Kobalticyanwasserstoffreagens verhält sich ebenso und liefert farblose, flache Nadeln.

Drechsel[3]) hat eine von Marignac herrührende Beobachtung, dass Kieselwolframsäure in Aether zerfliesst und eine nicht in allen Verhältnissen mit demselben mischbare Lösung giebt, auch bei der Phosphormolybdän- und Phosphorwolfram-Säure gemacht und zur Reindarstellung dieser Säuren benutzt. Er betrachtete aber diese öligen Substanzen als Lösungen, während sie nach den weiter unten angegebenen Thatsachen offenbar auch salzartige Verbindungen sind.

2. **Diisoamyläther** giebt mit dem Ferrocyanwasserstoffreagens keine Verbindung, wohl aber mit dem Ferricyanwasserstoff- und dem Kobalticyanwasserstoff-Reagens, wenn man noch mehr starke Salzsäure zusetzt. Bei der Ferricyan-Verbindung waren keine Krystalle zu sehen, die Kobalticyan-Verbindung krystallisirt in salmiakähnlichen Gebilden. Letztere Substanz wurde analysirt. Zur Darstellung wurde reine Kobalticyanwasserstoffsäure benutzt, welche folgendermaassen dargestellt wurde. Die weiter unten beschriebene, von Chlorkalium befreite, sehr beständige Cineolverbindung wurde mit Wasser übergossen und so oft mit Aether ausgeschüttelt, bis alles Cineol entfernt war. Diese Lösung wurde dann, nach Entfernung des Aethers im Vacuum, mit Diisoamyläther versetzt und soviel concentrirte Salz-

---

[1]) Schweigg. 26, 224. [2]) Ann. d. Chem. 65, 224.
[3]) Diese Berichte 20, 1452 [1887].

säure hinzugefügt, bis derselbe beim Schütteln in eine Krystallmasse verwandelt war, ohne dass aber freie Kobalticyanwasserstoffsäure gefällt wird. Zur Entfernung überschüssiger Säure wurden die Krystalle mit 30-procentiger Salzsäure, welche die Verbindung nicht angreift, aber die Säure löst, verrieben und auf einem Thonteller damit gewaschen. Nach dem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure, Natronkalk und Paraffin stellt die Verbindung ein weisses, trocknes Pulver dar, welches analysirt wurde.

0.2473 g Sbst.: 0.4173 g CO_2, 0.1582 g H_2O. — 0.2102 g Sbst.: 39.7 ccm N (21°, 713 mm). — 0.2552 g Sbst.: 0.0947 g $CoSO_4$. — 0.1954 g Sbst.: 14.1 ccm $^1/_{10}$-*n*.-Barytwasser.

$$C_{10}H_{22}O + H_3Co(CN)_6 + 2\,H_2O = C_{16}H_{25}ON_6Co + 2\,H_2O.$$

Ber. C 46.60, H 7.04, N 20.39, Co 14.32, $H_3Co(CN)_6$ 52.91.
Gef. » 46.02, » 7.11, » 20.23, » 14.13, » 52.54.

Die Verbindung wird von Wasser sofort zersetzt.

3. Anisol giebt mit dem Ferricyanwasserstoffreagens sechsseitige Täfelchen, Phenetol Häute. Paraldehyd giebt mit Ferrocyanwasserstoffreagens grosse, rhombische Blätter, die sehr leicht zersetzlich sind.

Klasse II. Aethylenoxyd und verwandte Substanzen.

1. Aethylenoxyd giebt mit dem in einem Kältegemisch abgekühlten Ferrocyanreagens eine eisähnliche Verbindung, die möglicher Weise auch ein Hydrat des Aethylenoxyds sein könnte. Beim Verreiben verwandelte sie sich in ein weisses Krystallpulver. Die nähere Untersuchung soll nach Eintritt der kühleren Jahreszeit erfolgen.

2. Cineol. Das Cineol ist dadurch ausgezeichnet, dass es auch mit gewöhnlichen Säuren leicht krystallisirbare Salze giebt. Wallach[1]) hat krystallisirte Salze mit Chlor- und Brom-Wasserstoff beschrieben. Bemerkenswerth ist, dass er auch ein krystallisirtes Bromid und Jodid erhalten hat, welche er als Additionsproducte betrachtete. Die Bildung dieser Substanzen wird wahrscheinlich dieselbe Ursache haben, wie die der salzartigen Verbindungen. Eine Verbindung des Cineols mit sauerstoffhaltigen Säuren ist unseres Wissens nicht bekannt, es ist daher das phosphorsaure Salz von Interesse.

Phosphorsaures Cineol. Trockne krystallisirte Phosphorsäure wurde mit einem Ueberschuss von Cineol in einer Reibschale verrieben. Die gebildete gelatinöse Masse verwandelt sich auf Zusatz von Ligroïn in ein weisses Pulver, das auf Thon gebracht und im Vacuum über Paraffin getrocknet wurde. Bei der Analyse wurde ein Verhältniss Phosphorsäure: Cineol = 1:1.14 gefunden; es ist daher wahrscheinlich, dass ursprünglich zwei Moleküle Cineol mit einem

[1]) Ann. d. Chem. **225**, 297 [1884]; **246**, 280 [1888].

Molekül Phosphorsäure verbunden waren und ein Theil des Cineols durch Verflüchtigung verschwunden ist. Als der Versuch gemacht wurde, die Substanz im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz zu bringen, verflüssigte sich dieselbe unter Hinterbleiben von Phosphorsäure und Kohlenwasserstoffen.

0.2925 g Sbst.: 0.5334 g CO_2, 0.2280 g H_2O. — 0.4479 g Sbst.: 0.1814 g $P_2O_7Mg_3$.

$C_{10}H_{18}O + H_3PO_4 = C_{10}H_{21}O_5P$.

Ber. C 47.62, H 8.33, H_3PO_4 38.89.
Gef. » 49.73, » 8.66, » 35.76.

Ferrocyanhydrat des Cineols. Cineol verbindet sich sehr leicht schon mit einer wässrigen Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure. Zur Darstellung wurden 3.5 g Ferrocyanwasserstoffsäure in 20 ccm Wasser gelöst, 50 ccm 10-procentige Salzsäure nebst 15 g Cineol zugesetzt und geschüttelt. Das weisse Pulver wurde abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure, Natronkalk und Paraffin getrocknet. Die Analyse gab Zahlen, die auf ein Molekül Ferrocyanwasserstoff, 2 Moleküle Cineol und ½ Molekül Wasser stimmten. Bei längerem Verweilen im Vacuum würde dieser Rest Krystallwasser wahrscheinlich auch fortgegangen sein.

0.3159 g Sbst.: 0.6766 g CO_2, 0.2212 g H_2O. — 0.3046 g Sbst.: 45.2 ccm N (21°, 719 mm). — 0.4595 g Sbst.: 0.0703 g F_2O_3. — 0.2712 g Sbst.: 20.5 ccm $^1/_{10}$-*n*.-Barytwasser.

$2\,C_{10}H_{18}O + H_4Fe(CN)_6 + {}^1/_2\,H_2O = C_{26}H_{40}O_2N_6Fe + {}^1/_2\,H_2O$.

Ber. C 58.54, H 7.69, N 15.76, Fe 10.51, $H_4Fe(CN)_6$ 40.53.
Gef. » 58.41, » 7.78, » 16.03, » 10.71, » 40.82.

Zur Zersetzung der Verbindung gehört ziemlich viel Wasser.

Ferricyanhydrat des Cineols. Die Ferricyanwasserstoffsäure verbindet sich äusserst leicht mit dem Cineol Zur Darstellung wurden 5 g Ferricyankalium in 15 g Wasser gelöst, 50 g 20-procentige Salzsäure nebst 10 g Cineol zugesetzt und geschüttelt. Setzt man die Salzsäure langsam zu, so scheidet sich die Substanz in gelben, flachen Prismen ab. Nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure und dem Trocknen in beschriebener Weise wurde die Substanz analysirt und ergab ein Verhältniss 2 Cineol + 1 Säure + 3 H_2O.

In der Substanz war ein wenig Ferrocyanwasserstoff nachzuweisen, dementsprechend gab auch die alkalimetrische Titration etwas zu hohe Zahlen.

0.2862 g Sbst.: 0.5714 g CO_2, 0.2017 g H_2O. — 0.2641 g Sbst.: 36.7 ccm N (21°, 718 mm). — 0.3799 g Sbst.: 0.0533 g Fe_2O_3. — 0.3388 g Sbst.: 18.65 ccm $^1/_{10}$-*n*.-Barytwasser.

$2\,C_{10}H_{18}O + H_3Fe(CN)_6 + 3\,H_2O = C_{26}H_{39}O_2N_6Fe + 3\,H_2O$.

Ber. C 54.07, H 7.80, N 14.56, Fe 9.71, $H_3Fe(CN)_6$ 37.26.
Gef. » 54.45, » 7.83, » 14.99, » 9.82, » 39.45.

Ferricyanhydrat des Cineols und des Acetons. Die nach obiger Vorschrift dargestellte Cineolverbindung wurde wiederholt mit einer Lösung von Cineol in Aceton (1 : 10) verrieben und gewaschen. Nach dem Trocknen im Vacuum zeigte die Substanz, in Uebereinstimmung mit der Analyse, einen Acetongehalt.

0.3160 g Sbst.: 0.6298 g CO_2, 0.2313 g H_2O. — 0.3230 g Sbst.: 0.0411 g Fe_2O_3. — 0.2561 g Sbst.: 12.7 ccm $^1/_{10}$-*n*.-Kalilauge.

$2\,C_{10}H_{18}O + C_3H_6O + H_3Fe(CN)_6 + 3\,H_2O = C_{29}H_{45}O_3N_6Fe + 3\,H_2O$.

Ber. C 54.80, H 8.03, Fe 8.82, $H_3Fe(CN)_6$ 33.86.
Gef. » 54.36, » 8.13, » 8.91, » 35.54.

Kobalticyanhydrat des Cineols. Das Kobalticyanreagens giebt mit Leichtigkeit eine in farblosen Nädelchen krystallisirende Verbindung, welche sich zur Darstellung der reinen Kobalticyanwasserstoffsäure vortrefflich eignet.

Epichlorhydrin gab keine Verbindungen, dagegen lieferte

Pinol mit Ferrocyanwasserstoff ein amorphes Product und mit Ferricyanwasserstoff Nadeln.

Klasse III. Alkohole.

a) Primäre Alkohole.

Mit **Aethylalkohol** wurden keine Verbindungen erhalten, wohl aber mit

Amylalkohol. Derselbe giebt mit dem Ferricyanreagens und viel Salzsäure Nadeln.

b) Secundäre Alkohole.

Borneol giebt mit allen drei Säuren Verbindungen, wenn man die Benzollösung mit dem Reagens schüttelt. Die Ferricyanverbindung krystallisirt in Nadeln.

Kobalticyanhydrat des Borneols wurde in der gewöhnlichen Weise dargestellt und 8 Tage im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Dabei ist offenbar etwas Borneol weggegangen, da ein Verhältniss Borneol : Kobalticyanwasserstoff = 1.81 : 1 gefunden wurde.

0.3164 g Sbst.: 0.6635 g CO_2, 0.2036 g H_2O. — 0.3307 g Sbst.: 52.6 ccm N (22°, 716 mm). — 0.2817 g Sbst.: 0.0863 g $CoSO_4$.

$2\,C_{10}H_{18}O + H_3Co(CN)_6 = C_{26}H_{39}O_2N_6Co$.

Ber. C 59.31, H 7.41, N 15.97, Co 11.22.
Gef. » 57.19, » 7.33, » 17.03, » 11.66.

Menthol und Tetrahydrocarveol geben mit dem Ferricyanreagens und Salzsäure undeutlich krystallinische Pulver.

c) Tertiäre Alkohole.

Trimethylcarbinol giebt mit dem Ferrocyanreagens Nadeln, der isomere **Isobutylalkohol** dagegen nichts.

Amylenhydrat giebt ebenfalls mit dem Ferrocyanreagens sehr leicht Nadeln. Dies Verhalten wird man benutzen können, um tertiäre Alkohole zu kennzeichnen.

Klasse IV. Säuren.

Wir haben keine krystallisirenden Verbindungen von organischen Säuren mit Mineralsäuren beobachtet, indessen gehört offenbar hierher das

Perbromid des Bromhydrats der Essigsäure von Steiner [1]).

Klasse V. Ester.

Mit dem Ferricyanreagens und Salzsäure geben Verbindungen: Essigester flache Prismen, Benzoësäureäthylester orangefarbige Nadeln, Oxalsäureäthylester rhombische Täfelchen, Valeriansäureisoamylester undeutlich krystallinisches Pulver.

Ferrocyanreagens giebt mit Essigsäure- und Benzoësäure-Ester nichts, mit Oxalsäureäthylester entsteht dagegen mit grosser Leichtigkeit eine in grossen rhombischen Tafeln krystallisirende Verbindung.

Ferrocyanhydrat des Oxalsäureäthylesters. Das Salz wurde wie gewöhnlich dargestellt, mit 20-procentiger Salzsäure und Ligroïn gewaschen und getrocknet.

0.2805 g Sbst.: 0.4028 g CO_2, 0.1043 g H_2O. — 0.2474 g Sbst.: 0.0544 g Fe_2O_3.

$$C_6H_{10}O_4 + H_4Fe(CN)_6 = C_{12}H_{14}O_4N_6Fe.$$

Ber. C 39.78, H 3.87, Fe 15.47.
Gef. » 39.16, » 4.15, » 15.39.

Diese Substanz ist eine der schönsten und beständigsten der ganzen Gruppe.

Lactone geben auch Verbindungen, die aber nicht näher untersucht wurden.

Klasse VI. Aldehyde.

Oenanthol giebt mit Ferrocyanreagens nichts, mit Ferricyanreagens ein krystallinisches Pulver.

Benzaldehyd giebt mit Ferrocyanreagens eine amorphe Verbindung, mit Ferricyanreagens orangefarbige Nadeln, die leicht missfarbig werden, mit Kobalticyanreagens dünne Prismen.

Kobalticyanhydrat des Benzaldehyds. Die Verbindung färbt sich beim Trocknen roth und gab bei der Analyse nur unscharfe Zahlen. Kobalticyanwasserstoff: Benzaldehyd = 1 : 1.64.

---

[1]) Diese Berichte 7, 184 [1874].

Zimmtaldehyd giebt mit Ferrocyanwasserstoff rhombische Täfelchen, mit Ferricyanwasserstoff ein Krystallpulver. Wenn man 10-procentige Platinchloridchlorwasserstoffsäure mit Zimmtaldehyd versetzt und bei 0° mit gasförmiger Salzsäure sättigt, so erhält man ein Chloroplatinat des Zimmtaldehydes, welches in orangerothen Prismen krystallisirt. Die Verbindung wurde nicht analysirt, weil sie sehr leicht metallisches Platin abscheidet. Das von Dumas und Peligot[1]) dargestellte Nitrat des Zimmtaldehydes ist wohl das am längsten bekannte Salz einer sauerstoffhaltigen Verbindung. Es erklärt sich die Leichtigkeit der Salzbildung durch den Umstand, dass die Partialvalenzen der doppelten Kohlenstoffbindung ihre Anziehungskraft auf das Sauerstoffatom übertragen, ein Verhalten, welches besonders deutlich beim Benzalaceton und beim Dimethylpyron an den Tag tritt.

Klasse VII. Ketone.

Die Klasse der Ketone ist durch die Leichtigkeit der Salzbildung ausgezeichnet. Von den untersuchten Ketonen gab nur das Benzophenon, wahrscheinlich wegen zu grosser Negativität, keine Verbindung. Das Aceton verbindet sich, wie oben gezeigt wurde, mit Cineol und Ferricyanwasserstoff zu einer Art von Doppelsalz. Wenn wir daher bis jetzt nicht im Stande waren, einfache Salze desselben zu isoliren, so liegt das vermuthlich an der zu grossen Löslichkeit.

a) Offene gesättigte Ketone.

Diäthylketon giebt mit Ferrocyanreagens rhombische Blätter, mit Ferricyanreagens ein Krystallpulver.

Dipropylketon giebt mit Ferrocyanreagens unregelmässige Krystallblätter, mit Ferricyanreagens ein Oel.

Acetophenon giebt mit Ferrocyanreagens rhombische und sechsseitige Täfelchen, mit Ferricyanreagens eine amorphe Verbindung.

b) Monocyclische gesättigte Ketone.

1.3-Methylcyclohexanon giebt mit Ferrocyanreagens ein aus kleinen Stäbchen bestehendes Krystallpulver, mit Ferricyanreagens schon mit wenig Salzsäure Nädelchen.

Menthon giebt mit Ferrocyanreagens ein undeutlich krystallinisches Pulver, mit Ferricyanreagens kleine Nadeln,

Tetrahydrocarvon giebt mit Ferrocyanreagens lange Nadeln, mit Ferricyanreagens ein krystallinisches Pulver.

Suberon giebt mit Ferrocyanreagens kleine Prismen, mit Ferricyanreagens kleine Nädelchen.

[1]) Ann. d. Chem. 14. 65.

c) Monocyclische gesättigte Diketone.

p-Diketohexamethylen, in Benzol gelöst, giebt mit dem Ferrocyanreagens nur Häute, dagegen mit Phosphorwolframsäure eine schöne Verbindung. Vermischt man die concentrirten wässrigen Lösungen der beiden Substanzen, so erhält man einen Brei von langen Nadeln, die aus warmem Wasser, in welchem sie leicht löslich sind, in gut ausgebildeten langen Tafeln auskrystallisiren.

d) Dicyclische gesättigte Ketone.

Campher giebt nach Kekulé und Fleischer[1]) mit Jodwasserstoff ein krystallisirendes, durch Wasser leicht zersetzliches Salz von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O+HJ$, mit Salpetersäure nach Kachler[2]) ein öliges Salz, welches ebenfalls leicht durch Wasser zersetzt wird. Letzterer legt demselben die Formel $2C_{10}H_{16}O + N_2O_5$ bei, welche aber jedenfalls unrichtig und durch $C_{10}H_{16}O+HNO_3$ zu ersetzen ist. Ferner ist auch noch ein Bromid $C_{10}H_{16}O+2Br$ bekannt.

Campher, in Ligroïn gelöst, giebt mit Ferrocyanreagens amorphe Häute, ebenso mit Ferricyanreagens, dagegen mit Cobalticyanwasserstoff Nädelchen.

Kobalticyanhydrat des Camphers. Eine Lösung von Campher in Benzol wurde 2 Stunden mit dem Reagens geschüttelt, dann abgesaugt und mit 20-procentiger Salzsäure und Benzol mehrmals gewaschen und getrocknet. Die Verbindung stellt so erhalten ein weisses, aus Nädelchen bestehendes Pulver dar,

0.2276 g Sbst.: 0.4618 g CO_2, 0.1472 g H_2O. — 0.2694 g Sbst.: 38.4 ccm N (21°, 718 mm). — 0.2791 g Sbst.: 15.2 ccm $^1/_{10}$-*n*.-Barytwasser.

$$2C_{10}H_{16}O+H_3Co(CN)_6+2H_2O = C_{26}H_{35}O_2N_6Co + 2H_2O.$$

Ber. C 55.91, H 6.99, N 15.05, $H_3Co(CN)_6$ 39.07.
Gef. » 55.34, » 7.19, » 15.38, » 39.58.

Fenchon giebt mit Ferrocyan- und Ferricyan-Reagens amorphe Verbindungen.

Caron giebt mit Ferrocyanreagens ein amorphes Pulver, mit Ferricyanreagens feine Nadeln.

e) Ungesättigte offene Ketone.

Mesityloxyd giebt mit dem Ferrocyanreagens ein krystallinisches Pulver, mit dem Ferricyanreagens amorphe Häute.

Phoron giebt mit dem Ferrocyanreagens ein krystallinisches Pulver.

Benzalaceton giebt mit dem Ferrocyanreagens und Benzol ein krystallinisches Pulver, das aus kleinen Täfelchen besteht, mit dem Ferricyanreagens amorphe Häute. Mit Salzsäure zerfliesst es zu einem Oel und giebt ein Chloroplatinat.

---

[1]) Diese Berichte 6, 936 [1873]. Ann. d. Chem. 159, 283 [1871].

Chloroplatinat des Benzalacetons. Zur Darstellung wurden 6 g einer 30-procentigen Lösung von Platinchloridchlorwasserstoffsäure überschichtet mit einer Lösung von 2 g Benzalaceton in wenig Aether und bei 0° mit Salzsäuregas gesättigt. Man erhält die Verbindung so als einen Brei von orangegelben, dünnen Prismen, die auf Thon einige Male mit concentrirter Salzsäure gewaschen und im Vacuum getrocknet wurden.

0.2286 g Sbst.: 0.2697 g CO_2. 0.0806 g H_2O. — 0.1878 g Sbst. (mit Kalk geglüht): 0.2176 g AgCl. — 0.1716 g Sbst.: 0.0454 g Pt. — 0.1577 g Sbst.: 4.25 ccm $^1/_{10}$-*n*.-Barytwasser.

$$2C_{10}H_{10}O + H_2PtCl_6 + 2H_2O = C_{20}H_{22}O_2Cl_6Pt + 2H_2O.$$

Ber. C 32.59, H 3.53, Cl 28.80, Pt 26.37, H_2PtCl_6 55.46.
Gef. » 32.18, » 3.92, » 28.66, » 26.46, » 55.12.

Dibenzalaceton giebt mit Salzsäure ein schon von Claisen und Ponder beschriebenes, rothes Chlorhydrat, welches von Wasser leicht zersetzt wird. Mit dem Ferricyanreagens giebt es, in Benzol gelöst, orangefarbene Häute, mit Phosphorwolframsäure und Salzsäure in Benzollösung ein zinnoberrothes, amorphes Pulver.

Ketochlorid des Dibenzalacetons, $C_6H_5.CH:CH.CCl_2.CH:CH.C_6H_5$.

Da man bei den Ketonen annehmen könnte, dass bei der Bildung eines Salzes — z. B. des Chlorhydrates — eine chemische Bindung im Sinne der älteren Valenztheorie, also in diesem Falle eines Chlorhydrines, erfolgte, haben wir bei dem Dibenzalaceton Versuche zur Entscheidung dieser Frage angestellt.

Das salzsaure Dibenzalaceton ist intensiv roth gefärbt. Wenn es ein Chlorhydrin wäre, so müsste das entsprechende Dichlorid auch roth gefärbt sein. Da dieses aber farblos ist, folgt, dass das salzsaure Dibenzalaceton kein Chlorhydrin, sondern ein Sauerstoffsalz ist. Dies steht in bester Uebereinstimmung mit der Beobachtung Thiele's, dass Körper, welche wie das Dibenzalaceton gekreuzte Doppelbindungen besitzen, sich durch intensive Färbung auszeichnen.

Die Darstellung des Ketochlorids bot ungewöhnliche Schwierigkeiten wegen der Neigung zum Verharzen dar, welche die Substanz namentlich im rohen Zustande besitzt. Bringt man Dibenzalaceton in ätherischer Lösung mit Fünffachchlorphosphor zusammen, so bildet sich ein intensiv rothes Pulver, das wahrscheinlich aus einer Verbindung des Dibenzalacetons mit Chlorphosphor besteht und von Letzterem nicht weiter angegriffen wird. Dagegen gelingt die Ersetzung des Sauerstoffs durch Chlor, wenn man vom salzsauren Salz ausgeht.

5 g gepulvertes Dibenzalaceton wurden mit 25 g reinem Aether übergossen und bei 0° vollständig mit trocknem Salzsäuregas gesättigt. Das Keton verwandelt sich dabei in ein rothes, aus dem Chlorhydrat bestehendes Pulver. Nun wurde 5 g gepulverter Chlorphosphor zugegeben und unter Eiskühlung und Abschluss der Feuchtigkeit so lange geschüttelt, bis das rothe Pulver sich beinahe gelöst hatte, was etwa eine Viertelstunde in Anspruch nahm. Man giesst jetzt von dem rothen Pulver ab in 70 g mit Eis gekühlte 20-procentige Salzsäure, in welcher der Aether sich vollständig löst. Nach kurzem Schütteln verwandelt sich das zuerst ausgeschiedene Oel in eine fast farblose, krystallinische Masse, die abgesaugt und mehrmals mit 20-procentiger Salzsäure gewaschen wurde. Zur Befreiung von anhaftendem Oel wurde die Substanz mit Eisessig-Chlorwasserstoff zerrieben, auf Thon gebracht und im Exsiccator kurze Zeit stehen gelassen. Zur vollständigen Reinigung wurde die Substanz in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Aether gelöst und das Lösungsmittel durch Ueberleiten eines trocknen Kohlensäurestromes zum grössten Theil verjagt. Es hinterblieben so grosse glänzende Blätter, die bei Gegenwart von Salzsäure citronengelb sind, aber im Vacuum vollständig weiss werden. Die Substanz wurde analysirt.

0.2130 g Sbst.: 0.5471 g CO_2, 0.0974 g H_2O. — 0.2265 g Sbst. (mit Kalk geglüht): 0.2247 g AgCl.

$C_{17}H_{14}Cl_2$. Ber. C 70.59, H 4.84, Cl 24.57.
Gef. » 70.05, » 5.08, » 24.54.

Der Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 78°, die geschmolzene Substanz krystallisirt nicht wieder. An der Luft verharzt die Substanz, im Exsiccator hält sie sich dagegen ziemlich gut. Von Wasser und wässrigem Alkali wird sie in ätherischer Lösung nicht gleich zersetzt und krystallisirt aus dem Aether wieder aus. Dagegen reagirt sie augenblicklich mit einer Eisessiglösung von Kaliumacetat, und man kann auf diese Weise das Chlorid in Dibenzalaceton zurückführen. 1 g Substanz wurde mit einer gesättigten Lösung von Kaliumacetat in Eisessig übergossen und verrieben, bis Lösung eingetreten war. Die farblose Flüssigkeit scheidet hierbei Chlorkalium ab. Kocht man nun mindestens 5 Minuten, so färbt sich die Lösung mehr und mehr gelb und erstarrt beim Ausspritzen mit Wasser zu einem gelben Krystallbrei von Dibenzalaceton, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten wurde. Schmp. 112.5°.

Das Chlorid reagirt mit allen möglichen Substanzen sehr energisch, wir konnten aber keine krystallisirten Verbindungen erhalten. Sehr merkwürdig ist die Gelbfärbung mit Salzsäure, welche auf der Bildung einer sehr unbeständigen Salzsäureverbindung beruht. Sollten etwa die beiden Chloratome hierbei die Rolle eines Sauerstoffatoms

im Dibenzalaceton spielen? Es würden dann das rothe Chlorhydrat des Dibenzalacetons und das gelbe des Ketochlorids in folgender Beziehung zu einander stehen:

$$C_6H_5.CH:CH.\overset{HCl}{\cdot}CO.CH:CH.C_6H_5$$

$$C_6H_5.CH:CH.\overset{HCl}{\cdot}CCl_2.CH:CH.C_6H_5.$$

Um weitere Schlüsse hieraus zu ziehen, fehlt es an experimentellem Material.

f) Ungesättigte monocyclische Ketone:

Carvenon giebt mit Ferrocyanreagens Häute, mit Ferricyanreagens Nädelchen.

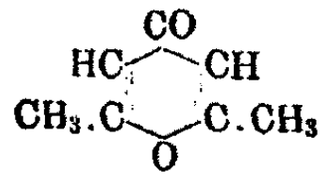
Inactives Dihydrocarvon giebt mit Ferrocyanreagens ein aus Stäbchen bestehendes Krystallpulver, mit Ferricyanreagens amorphe Häute.

Carvon giebt ein aus Nadeln bestehendes Krystallpulver mit dem Ferrocyanreagens, mit dem Ferricyanreagens amorphe Häute.

g) Chinon löst sich in syrupdicker Phosphorsäure und wird durch Wasser daraus gefällt. Mit Phosphorwolframsäure giebt es ein hellgelbes Krystallpulver, wenn man die ganz concentrirten Lösungen beider Substanzen in Eisessig zusammenbringt. Erwärmt man gelinde bis zur Lösung, so krystallisirt beim Erkalten das phosphorwolframsaure Chinon in sechsseitigen Täfelchen aus. Die Bildung von Salzen des Chinons ist insofern von besonderem Interesse, als die Entstehung von Sauerstoffsalzen zuerst bei solchen Farbstoffen beobachtet worden ist, welche eine chinoïde Gruppe enthalten.

h) Dimethylpyron. Die von Collie und Tickle gemachten Beobachtungen können wir bestätigen und fügen nur noch Folgendes hinzu. Dimethylpyron in wässriger Lösung giebt mit dem Ferrocyanreagens ein schwer lösliches Krystallpulver, welches man ebenso erhält, wenn man eine Lösung von salzsaurem Dimethylpyron mit Ferrocyankalium versetzt. Es treten hier also die Erscheinungen einer doppelten Umsetzung auf. Fügt man eine Ferricyankaliumlösung zu einer concentrirten Lösung des salzsauren Dimethylpyrons hinzu, so scheidet sich ein Krystallpulver aus, welches sich aus warmem Wasser umkrystallisiren lässt und sich in gelben, dicken Prismen und sechsseitigen Tafeln daraus abscheidet. Mit Kobalticyanreagens wurden rhombische Täfelchen erhalten. Phosphorwolframsäure fällt aus der Lösung des Dimethylpyrons oder des salzsauren Salzes ein fast unlösliches weisses Pulver, welches sich aus sehr verdünnten Lösungen in Nädelchen abscheidet.

Nach den oben angeführten Thatsachen sollte man erwarten, dass das Dimethylpyron,



eine zweisäurige Basis ist. Dies ist nun wirklich auch der Fall. Das Chlorhydrat zerfliesst beim Ueberleiten von trockner Salzsäure wie das Benzalaceton. Da das angewendete Chlorhydrat Krystallwasser enthielt, wurde das Oel im Vacuum über Kalk stehen gelassen, wobei es krystallisirte. Die Titration ergab Zahlen, die dem Dichlorid sehr nahe kommen. Dieser Versuch soll wiederholt werden. Collie und Tickle haben l. c. S. 713 ein Oxalsäuresalz von der Zusammensetzung $C_7H_8O_2 + C_2H_2O_4$ beschrieben, welches vielleicht diesem Dichlorhydrat entspricht. Ob die beständigeren Salze des Dimethylpyrons die Säure mittels des Brücken- oder des Carbonyl-Sauerstoffes binden, muss vorläufig dahingestellt bleiben, die Ansicht von Collie und Tickle, dass der Brückensauerstoff der wirksame ist, hat aber in Anbetracht der grossen Basicität des Cineols die grössere Wahrscheinlichkeit.

---

412. A. Werner und K. Dinklage: Ueber nitrilopentachlorosmiumsaure Salze und die Constitution der Osmiamsäure.

(Eingegangen am 29. Juli 1901.)

Mit den Namen »Osman-Osmiumsäure« und »Osmiamsäure« wird eine Verbindung bezeichnet, deren Salze von Fritzsche und Struve [1]) 1867 entdeckt worden sind; wir werden, der Kürze halber, im Folgenden die Bezeichnung Osmiamsäure gebrauchen. Von den Entdeckern wurde für das Kaliumsalz, das Kaliumosmiamat, die Formel $Os_2N_2O_5K_2$ aufgestellt. Gerhardt [2]) wies darauf hin, dass die Bildung der Osmiamate, bei der Einwirkung von Ammoniak auf alkalische Lösungen von Osmiumtetroxyd, die ohne Sauerstoffentwickelung erfolgt, mit dieser Formel nicht in Uebereinstimmung zu bringen ist. Auf Grund von Kalium- und Stickstoff-Bestimmungen im Kaliumosmiamat und unter Berücksichtigung des richtigen Atomgewichtes von Osmium (190)[3]) und der von Gerhardt entwickelten

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. 41, 97.

[2]) Journ. de Pharmacie 5e série, 12, 304.

[3]) Fritzsche und Struve hatten die Zahl von Berzelius, 199.4, verwendet.

Gründe hat Joly gezeigt, dass die wahrscheinliche Formel der Osmiamate $OsNO_3R$ ist. Um die Osmiamate in Analogie zu bringen mit den von ihm eingehend untersuchten Nitrosoruthenverbindungen löste er diese Formel zu folgendem Constitutionsschema auf: $Os\begin{matrix}NO\\O\\OR\end{matrix}$.

Brizard [1]) hat durch genaue Analysen bewiesen, dass die Zusammensetzung der Osmiamate in der That der von Joly vorgeschlagenen Formel entspricht. Auch in Bezug auf die Constitutionsformel schliesst sich Brizard der Ansicht von Joly an. So bestechend die Annahme von Nitrosoosmiumverbindungen wäre, die das Osmium mit dem Ruthenium und Eisen durch analoge Verbindungsformen in der eigenartigsten Weise verknüpfen würde, so führen doch schon die in der Literatur verzeichneten experimentellen Befunde dazu, dieser Auffassung etwas skeptisch gegenüber zu stehen. Thatsachen dieser Art sind die ausserordentlich leichte Bildung der Osmiamate durch Einwirkung von Ammoniak auf alkalische Lösungen von Osmiumtetroxyd und die Fähigkeit des osmiamsauren Kaliums, beim Erhitzen den Stickstoff in elementarer Form abzugeben, ohne gleichzeitig einen Verlust von Sauerstoff [2]) zu erleiden.

$$(OsNO_3)R = N + OsO_3K.$$

Auf Grund einer Untersuchung der bei der Einwirkung von Salzsäure auf osmiamsaure Salze entstehenden Verbindungen sind wir denn auch zu einer ganz anderen Auffassung für die Constitution der Osmiamate geführt worden. Schon Fritzsche und Struve [3]) erwähnen, dass concentrirte Salzsäure unter Bildung rother Verbindungen auf osmiamsaures Kalium einwirkt. In der Folgezeit scheint die Ansicht sich verbreitet zu haben, dass das Einwirkungsproduct in der Hauptmenge Kaliumosmiumtrichlorid, $(OsCl_6)K_3$, sei, welches Letztere durch längere Einwirkung von Salzsäure auf osmiamsaure Salze in der That entsteht. Auch Brizard [4]) spricht sich in diesem Sinne aus. Diese Annahme beruht aber auf einem Irrthum; diese rothe Verbindung hat eine ganz andere Zusammensetzung.

Lässt man concentrirte Salzsäure auf osmiamsaures Kalium reagiren, so wird eine ziemlich energische Einwirkung beobachtet, die unter Entbindung von Chlor erfolgt. Es ist rathsam, die Reaction unter Kühlung vor sich gehen zu lassen, da sonst Nebenreactionen Platz greifen. Aus der rothbraunen Lösung scheidet sich bald ein krystallinischer, roth gefärbter Körper aus. Derselbe löst sich in

[1]) Ann. chim. et phys. 7e série, 21, 369.
[2]) Joly, Compt. rend. 122, 1142.
[3]) Journ. für prakt. Chem. 41, 102.
[4]) Ann. chim. et phys. 7e série, 21, 375.

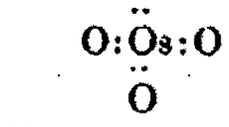
Wasser mit kirschrother Farbe auf und kann aus dieser Lösung durch Zusatz von Salzsäure zum Theil wieder ausgeschieden werden. Die Analyse dieser Verbindung hat ergeben, dass in ihr auf ein Atom Osmium ein Stickstoffatom, 5 Atome Chlor und 2 Atome Kalium enthalten sind. Die Analysen stimmen so gut auf die Zusammensetzung $(OsNCl_5)K_2$, dass die Annahme eines Sauerstoffgehaltes ganz ausgeschlossen ist. Die Bildungsgleichung des neuen Salzes muss die folgende sein:

$$(OsNO_3)K_2 + 7\,HCl = H_2O + Cl_2 + (OsNCl_5)HK$$
$$2\,(OsNCl_5)HK = (OsNCl_5)K_2 + (OsNCl_5)H_2.$$

Diese Formulirung lässt voraussehen, dass der Zusatz von Chlorkalium die Ausbeute an Dikaliumsalz vermehren wird, was der Versuch bestätigt hat. Man kann aus den Lösungen verschiedene andere Salze gewinnen; wir haben das Ammonium-, das Rubidium- und das Cäsium-Salz dargestellt; sie entsprechen alle der allgemeinen Formel $(OsNCl_5)R_2$. Wir wollen sie deshalb nitrilopentachlorosmiumsaure Salze nennen. Die Bedingungen, unter denen sie sich aus den osmiamsauren Salzen bilden, sind der Art, dass hierbei eine Verwandlung der Stickoxyd-Gruppe in Stickstoff nicht eintreten kann. Man muss deshalb annehmen, dass auch in der Osmiamsäure und ihren Salzen die sauerstofffreie Stickstoffgruppe enthalten ist. Vereinigt man diese Ableitung mit der Bildungsgleichung der Osmiamate

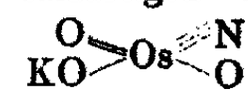
$$OsO_4 + NH_3 + KOH = 2\,H_2O + (OsO_3N)K,$$

so wird man zur Annahme geführt, dass die Osmiamsäure zu der Ueberosmiumsäure in der Beziehung von Imido- zu Keto-Verbindung stehen muss, was in folgenden Formeln zum Ausdruck kommt:



Ueberosmiumsäure.

Osmiamsäure.

Dass für die salzartigen Verbindungen der Osmiamsäure die tautomere Formel  das richtige Constitutionsbild sein wird, kann aus zahlreichen Analogien geschlossen werden.

Durch Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf osmiamsaures Kalium hat Brizard eine von unserer Chloro-Salzreihe verschiedene Verbindungsreihe erhalten, der er die Formel $\left(Os{<}^{NH_2}_{Cl_5}\right)R_2$ zuertheilt. Es wird von Interesse sein, die genetischen Beziehungen festzustellen, die zwischen den von uns aufgefundenen Nitrilopentachlorosalzen und der Brizard'schen Salzreihe bestehen.

Experimenteller Theil.

Die quantitative Bestimmung des Osmiums erfolgte bei den im Folgenden beschriebenen Verbindungen nach der Methode von A. Rosenheim und Sasserath [1]). Die Salze wurden im Gooch'schen Tiegel durch Erhitzen in einem ganz reinen Wasserstoffstrom reducirt und das Osmium, nach Auslaugen des Alkalichlorids, im Wasserstoffstrom getrocknet. Die auf diesem Wege gewonnenen Resultate befriedigen vollständig.

Nitrilopentachloroosmiumsaures Kalium, $(OsNCl_5)K_2$.

Portionen von 1 g fein gepulvertem osmiamsaurem Kalium werden in Kölbchen mit je 4 ccm concentrirter Salzsäure überschichtet und unter Wasserkühlung und zeitweisem Umschütteln etwa ½ Stunde stehen gelassen. Nach dieser Zeit ist keine Gasentwickelung mehr zu bemerken. Die rothen Krystalle, die sich abgeschieden haben, werden abgesaugt, und die Mutterlauge wird zur Darstellung der noch zu beschreibenden Salze verwendet.

Um ein analysenreines Präparat zu erhalten, löst man in möglichst wenig Wasser auf, filtrirt und fällt das Salz mit Salzsäure wieder aus. Bei dieser Operation ist die Ausfällung nicht momentan, sondern sie erfolgt allmählich und ist erst nach etwa ½ Stunde beendet. Die Ausbeute beträgt etwa 30—40 pCt. des osmiamsauren Kaliums.

0.1772 g Sbst.: 0.0734 g Os. — 0.3673 g Sbst.: 0.1524 g Os. — 0.2625 g Sbst.: 7.6 ccm N (19.5°, 727 mm). — 0.2199 g Sbst.: 6.8 ccm N (23.5°, 723 mm). — 0.1260 g Sbst.: 0.1964 g AgCl. — 0.166 g Sbst.: 0.2599 g AgCl. — 0.1742 g Sbst.: 0.0590 g KCl. — 0.3673 g Sbst.: 0.1201 g KCl.

$OsNCl_5K_2$. Ber. Os 41.47, N 3.05, Cl 38.48. K 17.0.
Gef. » 41.42, 41.49, » 3.17, 3.30, » 38.54, 38.71, » 1747, 17.16.

Für die Formel $\left(Os{<}^{NO}_{Cl_5}\right)K$ berechnet sich nur 40.08 pCt. Osmium und 37.19 pCt. Chlor, womit die Analysenresultate nicht übereinstimmen.

Das Kaliumnitrilopentachloroosmiat stellt ein rothbraunes, krystallinisches Pulver dar, das sich in Wasser leicht mit intensiv kirschrother Farbe löst; durch freiwilliges Verdunsten dieser Lösung erhält man es in schönen, rubinrothen Krystallen von prismatischer Form. In verdünnter Lösung zersetzt sich das Salz, indem zunächst eine braune Trübung und nach einigem Stehen ein brauner Niederschlag entsteht; durch Erhitzen wird diese Zersetzung beschleunigt. Beim Kochen mit alkalischer Lauge ist keine Ammoniakentwickelung zu

[1]) Zeitschr. für anorgan. Chem. 21, 125.

beobachten. In organischen Lösungsmitteln ist das Salz unlöslich, in concentrirter Salzsäure löst es sich langsam mit rother Farbe auf.

Ammoniumsalz, $(OsNCl_5)(NH_4)_2$.

Das rothbraune Filtrat von der Darstellung des Kaliumsalzes wird durch successiven Zusatz mit Salmiak gesättigt; ein Chlorammoniumüberschuss ist zu vermeiden. Man verwendet auf das einem Gramm entstammende Filtrat 0.3 g NH_4Cl. An Stelle des sich auflösenden Salmiaks scheiden sich rothbraune Krystalle aus, die nach zwei- bis drei-tägigem Stehen eine zusammenhängende Kruste bilden. Zur Reinigung löst man dieselben in wenig Wasser und fällt das Salz mit concentrirter Salzsäure wieder aus.

Ausbeute aus 1 g Osmiamat 0.3 g.

0.1216 g Sbst.: 0.055 g Os. — 0.0996 g Sbst.: 8.7 ccm N (17°, 728 mm). — 0.1107 g Sbst.: 0.1888 g AgCl.

$OsN_3H_8Cl_5$. Ber. Os 45.65, N 10.07, Cl 42.37.
Gef. » 45.23, » 9.70, » 42.19.

Das Salz stellt ein braunviolettes, krystallinisches Pulver dar, das sich, wie das Kaliumsalz, in Wasser mit kirschrother Farbe löst. Verdünnte Lösungen zeigen sehr bald Zersetzung, indem sie missfarbig werden. Organische Lösungsmittel nehmen das Salz nicht auf.

Rubidiumsalz, $(OsNCl_5)Rb_2$.

Das Rubidiumsalz wird in gleicher Weise gewonnen wie das Ammoniumsalz. Während sich das Rubidiumchlorid auflöst, entsteht ein rothvioletter Niederschlag, den man durch Absaugen von der Mutterlauge trennt und auf Thon trocknet.

Das Salz löst sich in Wasser weniger leicht als die schon beschriebenen; durch Versetzen der Lösung mit Salzsäure erhält man es in reinem Zustand. Die wässrige Lösung ist roth gefärbt. Verdünnte neutrale Lösungen zersetzen sich sehr schnell.

0.1317 g Sbst.: 0.0453 g Os. — 0.3091 g Sbst. 7.7 ccm N (18°, 731 mm). — 0.0778 g Sbst.: 0.102 g AgCl. — 0.1317 g Sbst.: 0.0582 g RbCl.

$OsNCl_5Rb_2$. Ber. Os 34.35, N 2.54, Cl 32.05, Rb 30.88.
Gef. » 34.40, » 2.76, » 32.42, » 31.23.

Das allgemeine Verhalten des Rubidiumsalzes entspricht demjenigen der anderen Salze.

Cäsiumsalz, $(OsNCl_5)Cs_2$.

Die Darstellung des Cäsiumsalzes erfolgt wie diejenige der anderen Salze, indem man die Lauge von der Darstellung des Kaliumsalzes mit Cäsiumchlorid absättigt. In der Farbe weicht das Cäsiumsalz von den anderen, rothviolet gefärbten Alkalisalzen wesentlich ab; es stellt nämlich ein graues, röthlich schimmerndes Pulver dar.

0.1689 g Sbst.: 0.0498 g Os. — 0.2037 g Sbst.: 4.5 ccm N (20°, 730 mm). — 0.1377 g Sbst.: 0.1524 g AgCl. — 0.1594 g Sbst.: 0.0828 g CsCl.

$OsNCl_5Cs_2$. Ber. Os 29.46, N 2.17, Cl 27.34, Cs 41.03.
Gef. » 29.43, » 2.42, » 27.36, » 41.00.

In Wasser löst sich das Salz mit hellrother Farbe auf, aber noch weniger leicht als das Rubidiumsalz. Die anderen Eigenschaften bieten nichts Bemerkenswerthes.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juli 1901.

---

413. R. Camps: Von der Amidophenylpropiolsäure zur Kynurensäure und deren Verwandten.

[Mittheilung aus dem chem.-pharm. Laboratorium der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 5. August 1901.)

In früheren Mittheilungen[1]) wurde gezeigt, dass sich gewisse Acidylderivate von *o*-Amidoverbindungen von der allgemeinen Form $C_6H_4{<}^{CO.CH_2.R}_{NH_2}$ und $C_6H_4{<}^{CO.R}_{NH_2}$ durch Kochen mit Natronlauge in α- und γ-Oxychinoline überführen lassen. Die Gültigkeit dieser meist sehr glatt verlaufenden Synthesen konnte bis jetzt hauptsächlich am Amidoacetophenon und dessen zwei nächst höheren Homologen, dann am Amidobenzophenon, Amidobenzaldehyd, am Isatin und an der Amidobenzoësäure bewiesen werden.

Diesen Beispielen reiht sich in dieser Mittheilung die *o*-Amidophenylpropiolsäure an, die unter Wasseraufnahme in die hypothetische Amidobenzoylessigsäure übergeht und ebenfalls dieser allgemeinen Reaction folgt. Durch Anwendung ihrer Formylverbindung gelang es mir, die von Liebig im Hundeharn aufgefundene Kynurensäure darzustellen und deren Constitution zu ermitteln.

Nachdem Liebig[2]) gezeigt hatte, dass sich aus dem Harn von Hunden, die längere Zeit hindurch eine reichliche Fett-Fleisch-Nahrung erhalten hatten, eine stickstoffhaltige Säure, die Kynurensäure, von der annähernden Zusammensetzung $C_{16}H_7NO_5$ isoliren liess, wiesen O. Schmiedeberg und O. Schultzen[3]) an der Hand von 10—12 g dieser Säure, die sich im Laufe der Jahre in ihrem Besitz angesammelt hatte, darauf hin, dass sie entgegen den Angaben von Liebig

---

[1]) R. Camps, diese Berichte 32, 3223 [1899]. Archiv. d. Pharm., Bd. 237, 659—69; Bd. 239, Heft 6.

[2]) v. Liebig, Ann. d. Chem. 86, 125; 108, 354.

[3]) O. Schmiedeberg und O. Schultzen, Ann. d. Chem. 164, 155.

die Formel $C_{20}H_{14}N_2O_6$ besitze und der Analyse eines Baryumsalzes zu Folge zwei Hydroxylgruppen enthalten müsse.

Wenn Schmiedeberg und Schultzen sich für die Verdoppelung der einfachen Formel $C_{10}H_7NO_3$ aussprachen, so wurden sie dazu durch die Analyse der salzsauren Platin- und Gold-Verbindung einer sehr schön krystallisirenden Base veranlasst, die sich beim Erhitzen der Kynurensäure auf ihren Schmelzpunkt unter Verlust von Kohlensäure bildete. Kynurin nannten sie dieses Zersetzungsproduct und stellten durch die Analyse die verdoppelte Form $C_{18}H_{14}N_2O_2$ fest.

Geraume Zeit später entschied sich M. Kretschy[1]) in einer umfangreich angelegten Arbeit, die im ersten Theil namentlich dem Studium verschiedener Salze der Kynurensäure und des Kynurins gewidmet war, für die einfachen Formeln und kam in dem wichtigeren zweiten Theil seiner Arbeit zu der Ueberzeugung, dass die Kynurensäure Liebig's eine Chinolinoxycarbonsäure von der Zusammensetzung $C_9H_5N(OH)(COOH)$ und das Kynurin von Schmiedeberg und Schultzen ein Chinolinphenol sei, da in beiden Fällen Chinolin durch die Zinkstaubdestillation nachgewiesen werden konnte.

Von ebenso grosser Bedeutung war eine bald darauf folgende Untersuchung desselben Forschers[2]), die als gemeinsames Oxydationsproduct beider Verbindungen die Kynursäure genannte Oxalylanthranilsäure[3]) zu Tage förderte, wodurch die Stellung der Hydroxyl- und Carboxylgruppe im Pyridinkern nachgewiesen wurde. Einen weiteren Schluss hinsichtlich der Stellung der beiden Gruppen zu einander gestattete die Oxydation natürlich nicht. Trotzdem scheint von irgend einer Seite ein weiterer Schluss zu Gunsten der α-Stellung der Carboxylgruppe daraus gezogen worden zu sein; nur so erklärt es sich, wenn die Säure in einigen Handbüchern als α-Kynurensäure angesprochen worden ist.

Inzwischen waren andere Arbeiten[4]) erschienen, die sich namentlich mit der Säure befassten und auf dem Wege der Analysis vorwärts zu kommen strebten. Meist sind es Untersuchungen, die sich auf chemisch-physiologischem Gebiete bewegen, ohne aber einen bemerkenswerthen Einfluss auf die Förderung der Constitutionsfrage oder Synthese der Kynurensäure oder des Kynurins auszuüben.

Mit viel Berechtigung lässt sich dies aber von Untersuchungen von Zd. H. Skraup[5]) behaupten, der das Kynurin in geringer Menge

---

[1]) M. Kretschy, diese Berichte 12, 1673 [1879]; Monatsh. für Chem. 2, 57 [1881].

[2]) M. Kretschy, Monatsh. für Chem. 4, 156 [1883]; 5, 16 [1884].

[3]) P. Friedländer, diese Berichte 15, 332 [1882].

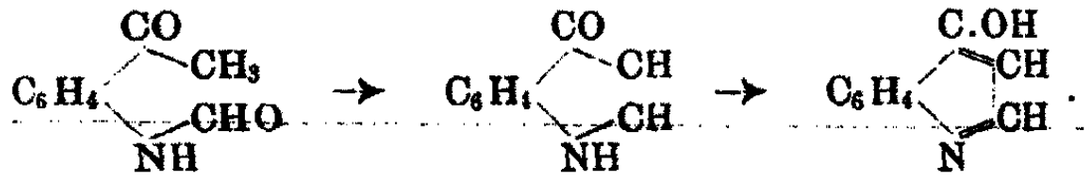
[4]) Brieger, H. 4, 92; Hofmeister, H. 5, 70; Jaffé, H. 7, 399; Capaldi, H. 23, 97.

[5]) Zd. Skraup, Monatsh. f. Chem. 7, 518; 8, 801; 9, 821; 10, 726.

unter den Oxydationsproducten des Cinchonins und der Cinchoninsäure bei der Behandlung mit Chromsäure und Schwefelsäure auffand, ein chemischer Vorgang, der heute, da die Constitution des Kynurins als γ-Oxychinolin bekannt ist, als anormale Reaction zu deuten ist, der damals aber falsche Vorstellungen über die Stellung der Hydroxylgruppe zu erwecken geeignet war. Skraup sprach sich für die Annahme aus, dass als Zwischenproduct bei der Oxydation zuerst eine Oxycinchoninsäure aufträte — die er vergeblich zu isoliren versuchte —, und dass diese dann unter Verlust von Kohlensäure in Kynurin, wahrscheinlich β-Oxychinolin, überginge. Jedoch liess er auch die Möglichkeit bestehen, dass der Eintritt des Hydroxyls durch Ersatz der Carboxylgruppe, also an der γ-Stellung, erfolgt sei, nachdem er zuvor durch die Darstellung eines Chlorchinolins aus Kynurin jeden Zweifel beseitigt hatte, dass das Kynurin und Carbostyril im im Verhältniss von Lactim und Lactam zu einander stehen könnten, zu welcher Annahme der fast gleiche Schmelzpunkt (201°, bezw. 199°), die Ueberführung beider in Oxalylanthranilsäure, ferner die Fähigkeit beider, isomere Aethylverbindungen zu liefern, leicht verleiteten. Das aus Kynurin erhaltene Chlorchinolin war von dem α-Chlorchinolin Friedländer's durchaus verschieden.

Mit der Ermittelung dieser Thatsachen hatte Skraup den Anstoss gegeben, die Cinchoninsäure als γ-Chinolincarbonsäure zur Constitutionsaufklärung des Kynurins heranzuziehen, die F. Wenzel[1]) einige Jahre später zur Ausführung brachte.

Mit der Ueberführung des Cinchoninsäureamids nach der Hofmann'schen Reaction in das γ-Amidochinolin beschritt F. Wenzel den von Skraup vorbereiteten Weg. Wenn auch die darauf folgende Diazotirung in salzsaurer Lösung[2]) nicht das gesuchte Phenol, sondern das von Skraup aus dem Kynurin erhaltene Chlorchinolin ergab, so gestattete ihm doch die Umsetzung dieses reactionsfähigen Körpers mit Natriumalkoholat und Spaltung des gebildeten Aethylkynurins in Kynurin einen einwandfreien Beweis für die γ-Stellung der Hydroxylgruppe zu führen. Im experimentellen Theil werde ich diese Beweisführung durch eine Kernsynthese aus Formyl-*o*-Amidoacetophenon erhärten:

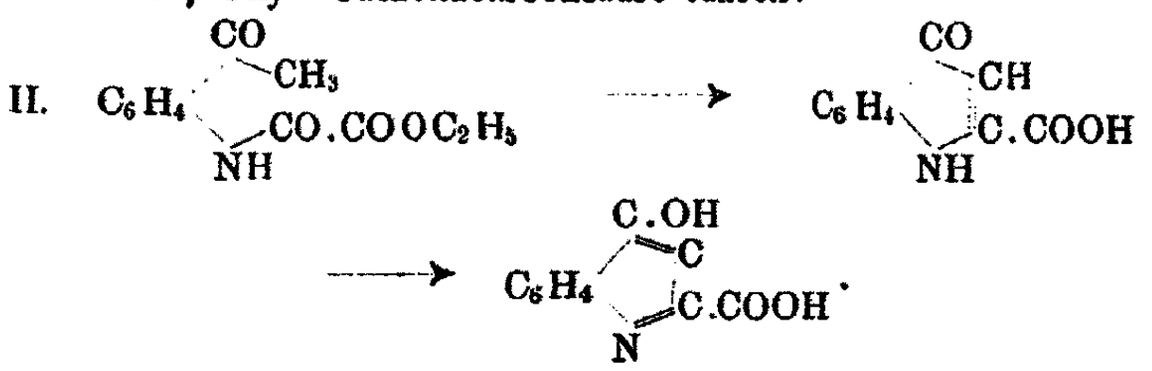
I. 

[1]) F. Wenzel, Monatsh. f. Chem. 15, 453.

[2]) Nach Beobachtungen, die ich bei ähnlichen Substanzen machen konnte, lässt sich die Bildung der Chlorderivate umgehen, wenn man in schwefelsaurer Lösung diazotirt.

Da die Kynurensäure durch Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt unter Abgabe von Kohlensäure in Kynurin übergeht, so war durch den Constitutionsbeweis des Kynurins auch die Hydroxylgruppe der Kynurensäure in der γ-Stellung festgelegt. Es blieb demnach nur noch die Entscheidung zwischen der α- und β-Stellung für die Carboxylgruppe zu treffen übrig. Dazu gab mir die oben angedeutete Synthese des Kynurins aus Formyl-*o*-amidoacetophenon die Veranlassung. Die Einführung des Oxalsäureesterrestes an Stelle der Formylgruppe und Condensation des entstandenen Esteranilids musste nach den Gesetzmässigkeiten der von mir beschriebenen Oxychinolinsynthesen zur γ-Oxy-α-Chinolincarbonsäure führen:

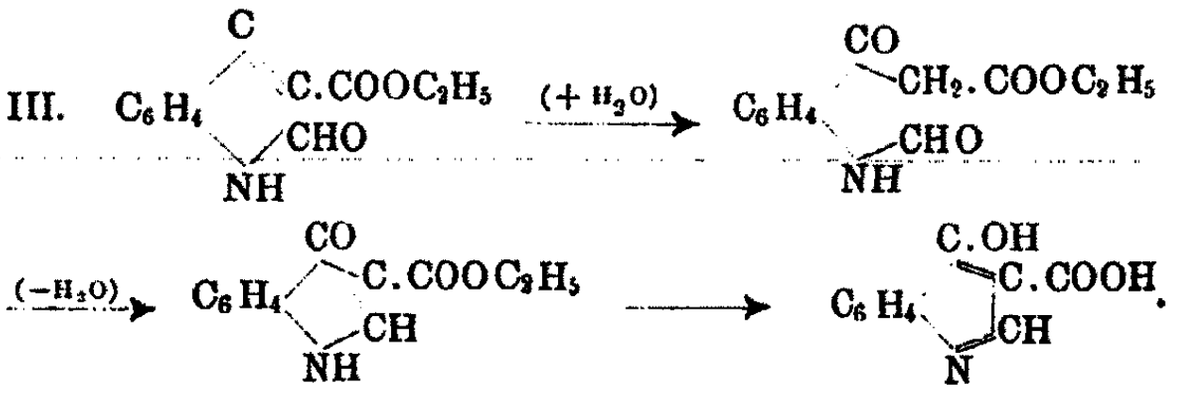
II.



Diese 4-Oxy-2-Chinolincarbonsäure spaltet zwar beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt glatt Kohlensäure ab und geht in Kynurin über, allein durch ihre Eigenschaften und ihren höheren Schmelzpunkt ist sie scharf von der Kynurensäure unterschieden.

Von besonderem Interesse musste es daher sein, nun auch für die Kynurensäure, welche die 4-Oxy-3-Chinolincarbonsäure sein musste, einen synthetischen Weg zu finden. Nachdem ich vergeblich versucht hatte, den Formylanthranilsäureester mit Essigester durch Natrium in Toluollösung zu condensiren, wobei als Zwischenproduct die Bildung des Formyl-*o*-amidobenzoylessigesters vorausgesetzt wurde, führte mich endlich der von v. Baeyer[1]) beschriebene *o*-Amidophenylpropiolsäureester ans Ziel. Erhitzt man die Formylverbindung dieses Esters in alkoholisch wässriger Lösung mit Natronlauge, so nimmt dieselbe wahrscheinlich zuerst ein Molekül Wasser auf, den Formyl-*o*-amidobenzoylessigester bildend, und dieser erfährt dann eine innere Condensation.

III.



[1]) v. Baeyer und Bloom, diese Berichte 15, 2147 [1882].

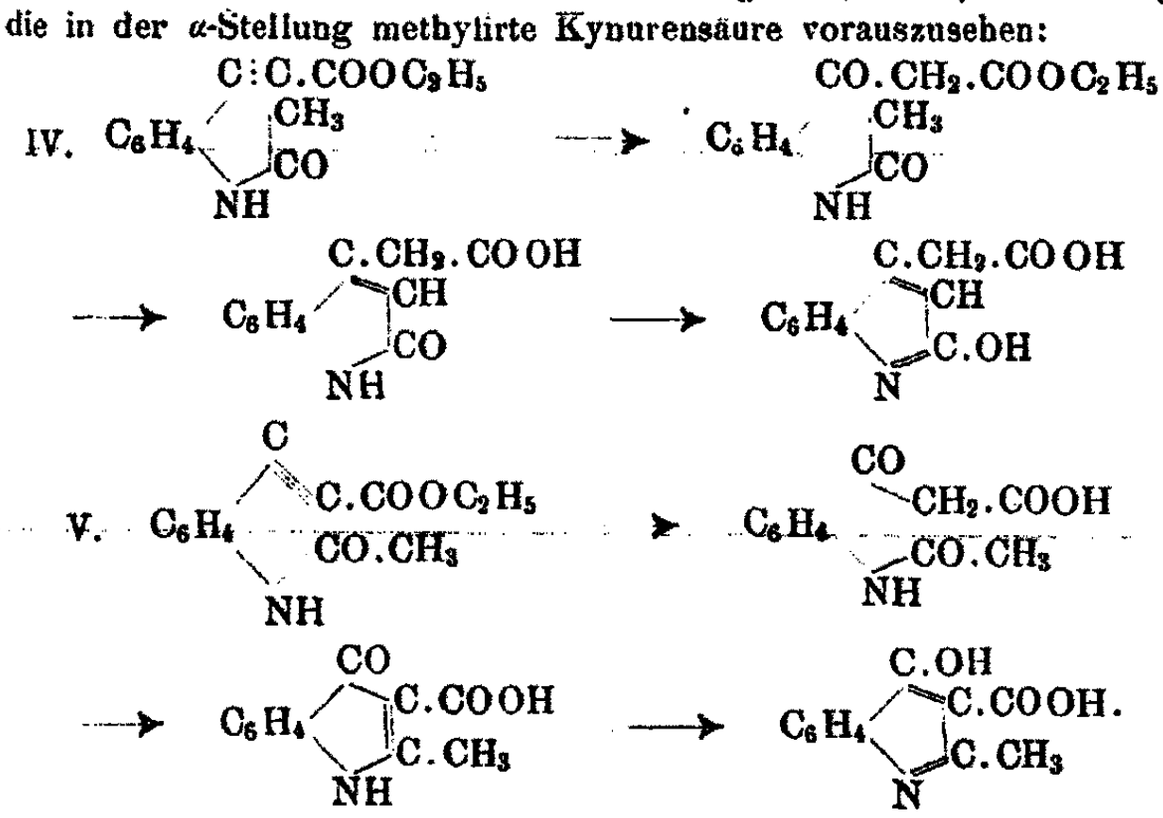
In sehr geringer Menge bildet sich bei dieser Reaction auch Kynurin, dessen Entstehung auf die vorübergehend auftretende Bildung von Formyl-*o*-amidoacetophenon aus der Formyl-*o*-amidopropiolsäure, nicht aber durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Kynurensäure zu erklären ist.

Verdünnte Salzsäure fällt aus der natronalkalischen Reactionsflüssigkeit die Kynurensäure, die unter Aufschäumen bei 266° schmilzt und in Kynurin übergeht. Sie ist identisch mit der von Liebig entdeckten, dann von O. Schmiedeberg und O. Schultzen (Schmp. 265—266°) und später von M. Kretschy (Schmp. 257—258°) untersuchten Säure.

Die Kynurensäure ist die 4-Oxy-3-Chinolincarbonsäure, und demnach ist die in einzelnen Handbüchern, z. B. Beilstein, gebrauchte Bezeichnung »*α*-Kynurensäure« durch den einfachen Ausdruck »Kynurensäure« zu ersetzen.

An dieser Stelle ist es angezeigt, auf die nahen synthetischen Beziehungen zwischen Indigo und der Kynurensäure hinzuweisen, die durch die *o*-Amidophenylpropiolsäure vermittelt werden; auch die Stellung der Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppe in der Kynurensäure, benachbart wie bei der Salicylsäure, entbehrt nicht eines gewissen Interesses, insofern als beide Gruppen vielleicht die Ueberreste eines im Thierleibe abgebauten, complicirt zusammengesetzt gewesenen Ringsystems bilden, wobei man geneigt ist, nicht zuletzt an das Eiweissmolekül zu denken.

Bei der Condensation des Acetyl-*o*-amidophenylpropiolsäureesters war als *α*-Oxychinolinverbindung die kürzlich von E. Besthorn[1]) und E. Garben beschriebene Chinolonessigsäure, als *γ*-Verbindung die in der *α*-Stellung methylirte Kynurensäure vorauszusehen:



[1]) E. Besthorn und E. Garben, diese Berichte 33, 3439 [1900].

Der Versuch hat gezeigt, dass statt der Chinolonessigsäure deren Spaltungsproduct, das Lepidon, sich bildet, woraus der Schluss zulässig ist, dass der Acetylamidophenylpropiolsäureester bei der Behandlung mit Natronlauge die Tendenz[1]) zeigt, unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Kohlensäure in das Acetylamidoacetophenon überzugehen, das in früher[2]) beschriebener Weise sich zum Lepidon, dem α-Oxy-γ-Methylchinolin, condensirt. Die zu gleicher Zeit als γ-Oxychinolinderivat auftretende α-methylirte Kynurensäure ist mit der von Conrad und Limpach[3]) beschriebenen 2-Methyl-4-Oxy-3-Chinolincarbonsäure identisch, die später von Niementowski[4]) durch Erhitzen von Anthranilsäure mit Acetessigester in geringer Ausbeute erhalten wurde.

Experimenteller Theil.

Durch eine Reihe durchsichtiger und einwandfreier Abbaureactionen konnte F. Wenzel die γ-ständige Carboxylgruppe der Cinchoninsäure in die Hydroxylgruppe überführen und damit nachweisen, dass das Kynurin das γ-Oxychinolin ist. Von besonderem Interesse musste es daher sein, die Gesetzmässigkeiten der von mir beschriebenen Oxychinolinsynthesen am Formyl-*o*-amidoacetophenon zu prüfen, das eine Kernsynthese dieses Phenols in Aussicht stellte (s. Formelreihe I).

Versuche zur Darstellung des Formyl-*o*-amidoacetophenons aus Ameisensäure und *o*-Amidoacetophenon sind schon vor längerer Zeit von A. Bischler[5]) gemacht worden, der dasselbe für seine Phenmiazinsynthese nutzbar zu machen gedachte. Diese Versuche schlugen wegen zu langer Einwirkungsdauer der Componenten fehl. Als er *o*-Amidoacetophenon mit der 3—4-fachen Menge Ameisensäure 5—6 Stunden kochte, entstand aus *o*-Amidoacetophenon und dessen Formylverbindung ein Condensationsproduct vom Schmp. 107°, dessen Muttersubstanz A. Bischler als Isoflavanilin ansprach. Vor einiger Zeit[6]) habe ich zeigen können, wie sich dieses amidirte Phenylmethylchinolin in grösserer Menge gewinnen lässt, und dass es zweckmässiger als *o*-Flavanilin zu bezeichnen ist.

Ganz anders gestaltet sich dagegen der Versuch, wenn man Ameisensäure und *o*-Amidoacetophenon nur ganz kurze Zeit — etwa

---

[1]) v. Baeyer, diese Berichte 15, 2153 [1882].
[2]) R. Camps, diese Berichte 32, 3228 [1899].
[3]) Conrad und Limpach, diese Berichte 21, 1975 [1888].
[4]) v. Niementowski, diese Berichte 27, 1396 [1894].
[5]) A. Bischler, diese Berichte 26, 1352 [1893].
[6]) R. Camps, diese Berichte 32, 3232 [1899]; Archiv für Pharm. 237, 672.

5—10 Minuten — im Sieden erhält. Bei Anwendung von 15 g Keton und 20 g wasserfreier Ameisensäure konnten nach dem Erkalten und Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser 15 g Rohproduct an Formyl-*o*-amidoacetophenon (83 pCt.) erhalten werden, das aus heissem Alkohol in feinen, farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 79° auskrystallisirt.

$C_9H_9O_2N$. Ber. N 8.59. Gef. N 8.65.

In den wässrigen, ameisensauren Mutterlaugen befindet sich, neben wenig unverändertem *o*-Amidoacetophenon, das Formyl-*o*-flavanilin, das aus den auf ein kleines Volumen eingedampften Laugen beim Verdünnen mit Wasser als bald erstarrendes Oel ausfällt. Schmp. 107°.

Während das Formyl-*o*-amidoacetophenon beim Kochen mit Salzsäure leicht verseift wird, erleidet es bei der gleichen Behandlung mit Natronlauge Chinolinringschluss zum Kynurin.

Um eine möglichst gute Ausbeute zu erzielen und die bei der Condensation dieses und ähnlicher Acidylderivate stets nebenher laufende Verseifung in die Componenten möglichst hintenanzuhalten, ist es unerlässlich, die Anwendung von Alkohol auf ein Minimum zu beschränken, oder doch denselben durch einen grossen Ueberschuss an Wasser, soweit es angeht, zu compensiren, ohne dass jedoch eine Ausscheidung des Säurederivates erfolgt.

Eine kochende Lösung von 14 g Formyl-*o*-amidoacetophenon in 90 ccm Alkohol und 1 L Wasser wird nach Zusatz von 6 g Natriumhydroxyd, in 20 ccm Wasser gelöst, etwa 3 Stunden am Rückflusskühler auf freier Flamme im Sieden erhalten; dann werden am absteigenden Kühler Alkohol, Wasser und zurückverseiftes Amidoacetophenon bis auf 50 ccm weggekocht. Nachdem das nach dem Erkalten der Flüssigkeit in geringer Menge abgeschiedene *o*-Flavanilin abfiltrirt ist, wird das alkalische Filtrat vorsichtig mit Salzsäure versetzt, wodurch das Kynurin als salzsaures Salz in der von M. Kretschy ermittelten Zusammensetzung, $(C_9H_7NO)_2 + HCl + 2H_2O$, in feinen, verfilzten, leicht verwitternden Nadeln in einer Ausbeute von 8.5 g ausfällt.

Das durch concentrirte Sodalösung aus diesem Salz vorsichtig abgeschiedene Kynurin — ein Ueberschuss von Soda ist zu vermeiden, weil sie die Oxybase löst — wird aus verdünntem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Farblose, glasglänzende, prismatische Krystalle, die bei 201° schmelzen. Sie sind mit dem Kynurin von O. Schmiedeberg und O. Schultzen und M. Kretschy identisch, die es aus der Kynurensäure durch Schmelzen gewonnen hatten. Bei Anwendung von wässrigen Lösungen zum Umkrystallisiren habe ich auch die von Kretschy beschriebene wasserhaltige Krystallform beobachten können, die in strahlenförmigen Büscheln, von einem Punkt aus angeordnet, erst nach einiger Zeit anschiesst. Sie schmilzt unregelmässig zwischen 60° und 70°, nach dem

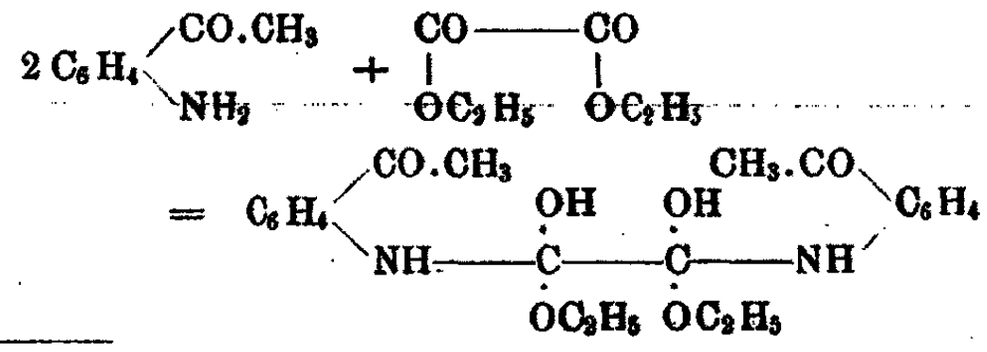
Trocknen auf 120° bei 201°. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung des Phenols blutroth, eine charakteristische Reaction, die vielen von mir untersuchten γ-Oxychinolinen eigen ist, zum Unterschied von den α-Oxychinolinen, die nicht gefärbt werden. Die von F. Wenzel hervorgehobene Eigenschaft des Kynurins, sich in Aceton leicht zu lösen, leistete mir bei der Gewinnung der letzten Mengen Kynurin aus den obigen salzsauren Reactionsmutterlaugen gute Dienste. Sie wurden nach dem Neutralisiren mit Soda zur Trockne eingedampft und mit Aceton ausgezogen.

Nach diesem Ergebniss musste eine Synthese der schwer zugänglichen Kynurensäure in doppelter Hinsicht von Interesse sein. Einmal bot dieselbe den Vortheil, nicht mehr allein von dem Hundeharn abhängig zu sein, der oft erst nach mehrmonatlicher Fleischfütterung seines Spenders rentabel wurde, und dann klärte sie die bis dahin nicht gelöste Constitutionsfrage in Bezug auf die Stellung der Carboxylgruppe im Pyridinkern auf, für welche die α- oder β-Stellung in Betracht kam.

Es stand zu erwarten, dass bei Einführung des Oxalsäureesters an Stelle der Formylgruppe im Amidoacetophenon eine Verbindung entstehen würde, die, durch Natronlauge condensirt, eine Chinolinoxycarbonsäure ergeben musste, die allen an die Constitution der »α-Kynurensäure«[1]) zu stellenden Bedingungen entsprach. Beide Gruppen mussten sich im Pyridinkern, die Oxygruppe in γ-Stellung, die Carboxylgruppe in α-Stellung befinden (s. oben Formelreihe II).

Die Einführung des Oxalsäureesterrestes geht leicht von Statten, zwar nicht in quantitativer Hinsicht, aber doch leichter, als ich es nach den Erfahrungen mit Acetessigester, Benzoylessigester, Malonsäureester und anderen Säureestern erwartet hatte.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur wirken Oxalsäureester und *o*-Amidoacetophenon unter leichter Selbsterwärmung auf einander ein. Die Flüssigkeit erstarrt alsbald zu glänzenden Prismen, allein diese Verbindung, die aus Ligroïn in prachtvollen, schwach gelbgefärbten, glänzenden Nadeln krystallisirt und bei 42° schmilzt, scheint nach der Analyse nur ein Anlagerungsproduct aus 2 Mol. Keton und 1 Mol. Ester zu sein. Es wird durch Säuren in die Componenten zurückverwandelt:



[1]) Beilstein, Handwörterbuch Bd. IV, 364.

$C_{22}H_{28}O_6N$. Ber. C 63.46, H 6.73, N 6.73.
Gef. » 63.12, 63.26, » 7.05, 7.21, » 6.98, 7.04.

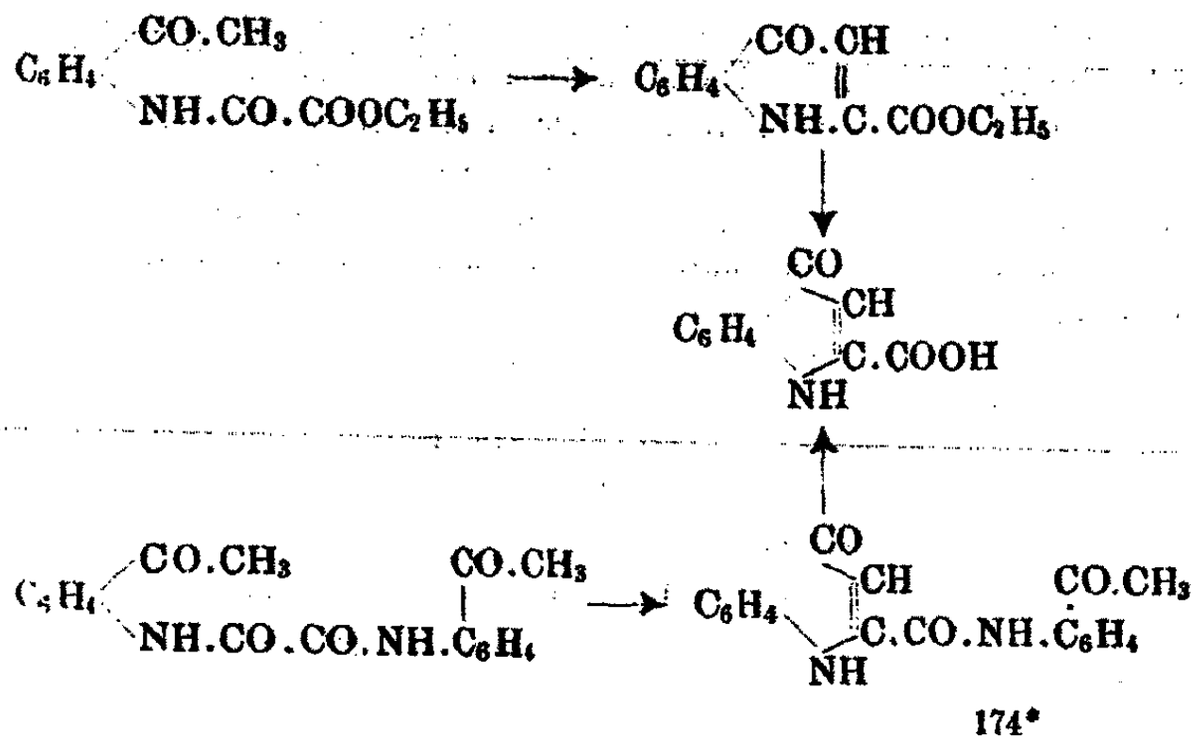
Nimmt man von der Isolirung dieser additionellen Verbindung Abstand und erhitzt 8.2 g Amidoacetophenon und 4.5 g Oxalsäureester eine halbe Stunde auf 150—160°, so findet unter lebhafter Alkoholabspaltung die Bildung des Oxalsäureesterderivates des Amidoketons statt. Das zum Theil schon beim Erkalten krystallinisch erstarrende Reactionsproduct wird mit dem vierfachen Volumen 8-procentiger Salzsäure versetzt, wodurch unverändertes Amidoacetophenon in Lösung geht und die Ausscheidung des substituirten Monoanilids vermehrt wird, das in einer Ausbeute von 4.2 g erhalten wird. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in prachtvollen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 128° schmelzen und in den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von kaltem Aether und Ligroïn, gut löslich sind. In heissem Wasser ist es sehr schwer löslich.

Da bei dieser Reaction hauptsächlich nur das Monoanilid auftritt, ist es zweckmässig, gleiche Mol.-Gew. der Componenten in Reaction treten zu lassen, wodurch die Ausbeute etwas erhöht wird. Aus je 5 g derselben wurden 3.5 g Monoanilid erhalten. Es steht wohl ausser Zweifel, dass bei Anwendung von Chloroxalsäureester sich Ausbeuten erzielen lassen werden, die der quantitativen sehr nahe kommen.

$C_{12}H_{13}O_4N$. Ber. C 61.27, H 5.53, N 5.96.
Gef. » 61.11, » 5.71, » 6.15.

Ausser dieser Verbindung entsteht in ganz geringer Menge noch das Dianilid und das aus diesem durch Ringschluss sich bildende, substituirte Oxychinolincarbonsäureamid, die sich wie das Monoanilid in die γ-Oxy-α-chinolincarbonsäure überführen lassen.

Hier nur schematisch angedeutet, werden diese Verbindungen eingehend an anderer Stelle beschrieben werden.



Die Umwandlung des Monoanilids in die 4-Oxy-2-chinolincarbonsäure, durch Kochen mit Natronlauge herbeigeführt, verläuft aus dem Grunde, dass der Säurerest nach dem Typus ($\alpha CO, R$; $R = COOC_2H_5$) zusammengesetzt ist, nur in eindeutigem Sinne.

Aus 4.8 g Monoanilid, die in 75 ccm Alkohol und 130 ccm Wasser heiss gelöst und nach Zusatz von 4 g Natriumhydroxyd, gelöst in 10 ccm Wasser, 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht waren, erhält man 4 g einer Rohsäure, die nach üblicher Behandlung der Reactionsflüssigkeit mit Wasserdampf (behufs Entfernung von Alkohol und Amidoacetophenon) nach dem Eindampfen auf ein kleines Volumen durch verdünnte Salzsäure zur Abscheidung gelangt. Zur weiteren Reinigung wird die Rohsäure zuerst aus verdünnter Salzsäure und dann aus heisser 40-procentiger Essigsäure umkrystallisirt, aus welcher sie beim langsamen Erkalten in seidenglänzenden, verfilzten Nadeln erhalten wird, die bei 290° unter lebhaftem Aufschäumen, das auf Kohlensäureabspaltung hindeutet, schmelzen. In Natronlauge, Ammoniak und Sodalösung lösen sie sich leicht, schwer dagegen in heissem Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln. Auch von heissem Wasser werden sie nur schwer aufgenommen. Eisenchlorid ruft in einer wässrig-alkolischen Lösung eine röthliche, wenig charakteristische Färbung hervor.

Erhitzt man 0.7 g fein zerriebener Säure im Reagensglase mittels kleiner Flamme auf 290° bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung (durch Einleiten in Kalkwasser nachgewiesen), so hinterbleibt beim Erkalten ein Rückstand (0.4 g), der sich bis auf einige kohlige Flitterchen leicht in Aceton löst. Der Acetonrückstand, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, ist das erwartete Kynurin, das an der blutrothen Eisenchloridreaction und durch den Schmp. 201° erkannt wurde.

Wenn auch die γ-Oxy-α-chinolincarbonsäure, die nach dem Trocknen auf 130° folgende Analysenwerthe ergab:

$C_{10}H_7NO_3$. Ber. C 63.49, H 3.70, N 7.41.
Gef. » 63.28, » 4.02, » 7.59.

beim Schmelzen wie die Kynurensäure Kynurin liefert, so ist sie doch durch Eigenschaften und Schmelzpunkt von dieser Säure verschieden.

Nach diesem Ergebniss musste die Kynurensäure die γ-Oxy-β-Chinolincarbonsäure sein.

Da die Kynurensäure sich vom Kynurin durch den Mehrgehalt eines Moleküls Kohlensäure unterscheidet, das Kynurin aber aus Formyl-*o*-amidoacetophenon darstellbar ist, so stand zu erwarten, dass ein in der Seitenkette carboxylirtes Formylamidoacetophenon, die Formyl-*o*-amidobenzoylessigsäure bezw. deren Ester, bei der Condensation mit Natriumhydroxyd in die Kynurensäure übergehen würde. Wenn

zwar verschiedene Beobachtungen in der Literatur die Existenzfähigkeit jener Säure oder deren Ester anzuzweifeln berechtigen und neuerdings erst wieder H. Erdmann [1]) die Erfahrung machen musste, dass der durch Condensation von Anthranilsäureester und Essigsäureester durch Natrium intermediär sich bildende Amidobenzoylessigester sofort in das α,γ-Dioxychinolin überging, so war doch auch die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass der durch einen Mindergehalt von 1 Mol. Wasser von dem Amidobenzoylessigester sich unterscheidende Amidophenylpropiolsäureester bezw. dessen Formylderivat bei der Condensation unter Wasseraufnahme sich in den intermediären Formyl-*o*-amidobenzoylessigester überführen liesse, der dann als eine Verbindung vom Typus $C_6H_4<\begin{matrix}CO.CH_2.R_1\\NH.CO.R\end{matrix}$ dem Chinolinringschluss zur Kynurensäure unterliegen musste (s. S. 2706 Formelreihe III).

Der Versuch fiel zu Gunsten dieser Annahme aus. In der Hauptsache entsteht die Kynurensäure; das α,γ-Dioxychinolin, das γ-Chlor-α-Oxychinolin, das *o*-Amidoacetophenon und das Kynurin, alle insgesammt sind nur Producte secundärer Reactionserscheinungen.

Die Einführung des Ameisensäurerestes in die Amidogruppe des Amidophenylpropiolsäureesters bot zu Anfang einige Schwierigkeiten, da bei Einwirkung der Säure auf den Ester, z. B. beim kurzen Aufkochen, hauptsächlich eine Verbindung entstand, die schon wegen ihres hohen Schmelzpunktes von 209—210° nicht das gesuchte Säurederivat sein konnte. Erst beim Lösen beider Componenten in wasserfreiem Aether und mehrstündigen Stehenlassen der Lösung wurde diese Aufgabe in befriedigender Weise gelöst, wenn sich auch hier die Bildung der erwähnten, bis jetzt nicht näher untersuchten Verbindung nicht ganz vermeiden lässt.

2 g frisch bereiteter reiner *o*-Amidophenylpropiolsäureäthylester, Schmp. 55°, werden in 10 ccm wasserfreien Aethers gelöst, durch eine Kältemischung gut abgekühlt und mit 10 g wasserfreier Ameisensäure, die zuvor mit 10 ccm Aether verdünnt sind, langsam versetzt, sodass sich die erste Einwirkung möglichst bei Temperaturen unter 0° vollzieht. Nach Verlauf einiger Stunden beginnen sich in der Flüssigkeit feine, zu kleinen kugeligen Aggregaten vereinigte Nädelchen abzuscheiden, deren Menge nach 6—8-stündigem Stehen nicht mehr zunimmt.

Man saugt von diesem Nebenproducte ab und verdünnt das Filtrat, nachdem der Aether zum grössten Theil freiwillig verdunstet ist, mit Wasser, wodurch das ausgeschiedene Oel alsbald krystallinisch erstarrt. Durch Absättigen der ameisensauren Flüssigkeit mit Soda wird die Abscheidung des Formyl-*o*-amidophenylpropiolsäure-

[1]) H. Erdmann, diese Berichte 32, 3573 [1899].

äthylesters vollständig. Er wird zur weiteren Reinigung in Aether aufgenommen, der geringe anhaftende Mengen des eben erwähnten Nebenproductes ungelöst lässt. Der Aetherrückstand krystallisirt aus wenig warmem Alkohol in derben, farblosen, seideglänzenden Nadeln, die, concentrisch von einem Punkte aus angeordnet, oft eine erhebliche Länge erreichen. Ausbeute 1.6 g. Schmp. 83°. In den meisten Lösungsmitteln leicht löslich; Ligroïn und Wasser ausgenommen.

$C_{12}H_{11}O_3N$. Ber. N 6.45. Gef. N 6.56.

In wässrig-alkoholischer Lösung mit Natronlauge gekocht, geht der Formyl-*o*-amidophenylpropiolsäureester, zuerst Wasser aufnehmend, dann Wasser abspaltend, unter Chinolinringschluss in die *Kynurensäure* über.

Löst man 2.5 g des Esters in 40 ccm Alkohol auf, setzt unter Erwärmen bis zum Sieden nach und nach 250—300 ccm Wasser und dann 5 g Natriumhydroxyd, in 20 ccm Wasser gelöst, auf einmal hinzu, so nimmt die farblose und klare, kochende Flüssigkeit, die eine Ausscheidung von Oeltröpfchen nicht zeigen darf, sofort eine grüngelbe Fluorescenz an, die jedoch beim weiteren Kochen am Rückflusskühler bald einer rein gelben Farbe Platz macht. Nach 2 stündigem Erhitzen wird die erkaltete alkalische Reactionsflüssigkeit, die deutlich einen angenehmen, an Neroliöl erinnernden Geruch erkennen lässt, filtrirt und daraus durch einen Ueberschuss von Salzsäure die Kynurensäure ausgefällt. Erhalten 2.0 g Rohsäure vom Schmp. 263° statt 266—267°. (90 pCt. Ausbeute.)

Da bei dieser Condensation stets geringe Mengen des Formylesters zu Ameisensäure und Ester, bezw. weiter zu Amidophenylpropiolsäure verseift werden, so ist es möglich, dass man die Beobachtung von etwas *α-γ-Dioxychinolin* machen kann, das sich namentlich beim Lösen der Rohkynurensäure in Ammoniak und Erwärmen dieser Lösung durch die schön lasurblaue, von P. Friedländer[1]) beobachtete Färbung zu erkennen giebt.

Diese Bildung aus zurückverseifter Amidophenylpropiolsäure und Wasseraufnahme wird durch die Thatsache, dass v. Baeyer[2]) dieses Dioxychinolin ebenfalls aus der Säure, aber unter anderen Bedingungen, erhalten konnte, leicht verständlich.

Die Lösung der rohen Kynurensäure in Ammoniak oder Soda wird zur weiteren Reinigung mit Thierkohle längere Zeit gekocht. Nach dem Wiederausfällen mit Salzsäure wird die blendend weisse, aus verfilzten Nädelchen bestehende Säure entweder aus einem Gemisch von verdünnter (40-proc.) heisser Essigsäure und Salzsäure oder aus kochendem Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, um-

[1]) P. Friedländer, diese Berichte 15, 2683 [1882].
[2]) v. Baeyer und Bloem, diese Berichte 15, 2151 [1882].

krystallisirt. Im ersteren Falle erhält man prachtvolle, silberglänzende, farblose Nadeln, im letzteren beim langsamen Abkühlen kleine, glänzende, wohlausgebildete, flache Prismen, die unter heftigem Aufschäumen bei 266—267° schmelzen.

Durch diesen Schmelzpunkt erweist sich die Säure mit der Kynurensäure (Schmp. 265—266°), die O. Schmiedeberg und O. Schultzen[1]) aus dem Hundeharn darstellten, identisch, während M. Kretschy[2]) den Schmelzpunkt seiner Hundeharn-Säure zu 257—258° angiebt. Verschiedene Anzeichen, so z. B. die Zersetzung der amoniakalischen Lösung der Säure bei Sommertemperatur nach eintägigem Stehen, deuten darauf hin, dass M. Kretschy eine noch nicht vollkommen reine Säure unter Händen gehabt hat; vielleicht hat er auch an einer solchen, von ihm für rein gehaltenen Säure seine Schmelzpunktbestimmungen ausgeführt.

Die Analyse einer aus Alkohol krystallisirten Probe, die nach dem Trocknen bei 150° keine Gewichtsabnahme zeigte, also kein Krystallwasser enthielt, ergab folgende Werthe:

$C_{10}H_7NO_3$. Ber. C 63.49, H 3.70, N 7.41.
Gef. » 63.39, » 3.82, » 7.52.

Nach dem Ergebniss dieser Analyse habe ich mich darauf beschränkt, da die Säure eingehend schon von den oben genannten Forschern beschrieben worden ist, die Identität mit der aus dem Hundeharn erhaltenen Säure durch die Jaffé'sche Reaction[3]) und durch die Ueberführung in Kynurin nachzuweisen.

Behandelt man die synthetische Säure mit Salzsäure und Kaliumchlorat in der Wärme, so spaltet sie Kohlensäure ab und geht nach M. Jaffé in ein Tetrachloroxykynurin über, das hauptsächlich den organischen Trockenrückstand der Einwirkung ausmacht. Befeuchtet man diesen mit Ammoniak, so färbt er sich zuerst braungrün und dann smaragdgrün.

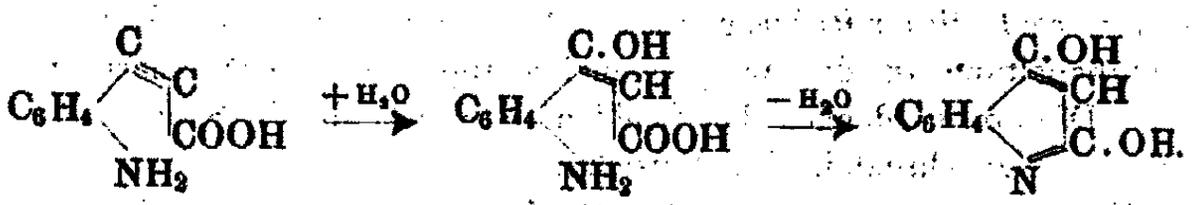
Durch diese Probe lassen sich selbst sehr kleine Mengen Kynurensäure nachweisen.

Beim Schmelzen der synthetischen Säure wird Kohlensäure abgespalten, die sich durch Einleiten in Barytwasser nachweisen lässt; in dem erstarrten Rückstand, der sich fast ganz in Aceton spielend leicht auflöst, erkennt man nach dem Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol das Kynurin durch den Schmp. 201° und durch die blutrothe Eisenchloridreaction der γ-Oxychinoline. Die erhaltenen Krystalle waren wasserhaltig und strahlig, von einem Punkte aus angeordnet, krystallisirt. Sie schmolzen lufttrocken zwischen 65° und 70° und nach dem Trocknen auf 110° bei 201°.

---

[1]) O. Schmiedeberg und O. Schultzen, Ann. d. Chem. 164, 155.
[2]) M. Kretschy, Monatsh. f. Chem. 2, 60.
[3]) M. Jaffé, H. 7, 399.

Es wurde oben der Thatsache Erwähnung gethan, dass sich bei der Condensation des Formylesters etwas Amidophenylpropiolsäure zurückbildet, die zuerst ein Molekül Wasser aufnimmt, dann ein Molekül Wasser abspaltet und in α-γ-Dioxychinolin übergeht:



Eine ähnliche Einwirkung auf die zurückgebildete Amidophenylpropiolsäure spielt sich ab, wenn man die überschüssige Salzsäure enthaltende Mutterlauge, aus welcher die Rohkynurensäure ausgefällt war, auf ein kleines Volumen eindampft. Schon beim Eindampfen, noch mehr aber beim langsamen Erkalten, scheidet sich eine chlorhaltige Substanz in feinen Nadeln ab, die zwar noch in Natronlauge, aber nicht mehr in Sodalösung oder Ammoniak löslich sind. Diese Substanz ist ein Gemenge von wenig Kynurensäure und γ-Chlor-α-Oxychinolin. Durch Digeriren mit Sodalösung lassen sie sich trennen.

Das nicht gelöste Chloroxychinolin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, seideglänzenden, blättchenartigen Nadeln vom Schmp. 245° und ist mit dem von v. Baeyer und Bloem auf gleichem Wege erhaltenen Producte identisch.

Weit leichter als der Ameisensäurerest, lässt sich die Acetylgruppe in den *o*-Amidophenylpropiolsäureester einführen. Schon beim Eintragen desselben in etwa die 6—8-fache Menge Essigsäureanhydrid und gelinden Erwärmen krystallisirt der Acetyl-*o*-amidophenylpropiolsäureester in feinen, weissen, concentrisch gruppirten Nädelchen aus. Schmp. 124°.

$C_{13}H_{13}O_3N$. Ber. N 6.06. Gef. N 6.19.

In den meisten Lösungsmitteln ist er leicht löslich, schwerer in heissem Wasser.

Nach den Gesetzmässigkeiten der von mir beschriebenen Oxychinolinsynthesen[1]) war zu erwarten, dass dieser Ester in zweideutigem Sinne — unter Bildung eines α- und γ-Oxychinolins — reagiren würde, weil Säure- und Carbonyl-Rest nach dem Typus $.CO.CH_2.R$ zusammengesetzt sind. Hierbei ging ich wieder von der Voraussetzung aus, dass bei der Condensation eine Wasseraufnahme und die Bildung eines intermediären Acetyl-*o*-amidobenzoylessigesters stattfinden würde.

---

[1]) R. Camps, diese Berichte **32**, 3228 [1899]; Arch. f. Pharm. **237**, 659—691.

Dies trifft auch zu. Als γ-Oxychinolin bildet sich eine in der α-Stellung methylirte Kynurensäure, statt der erwarteten Chinolonessigsäure[1]) aber entsteht als α-Oxychinolin ihr Spaltungsproduct, das α-Oxy-γ-Methylchinolin. Der Acetyl-o-amidobenzoylessigester scheint, nach dieser Richtung reagirend, unter Verseifung und Kohlensäureabspaltung in das Acetyl-o-amidoacetophenon übergegangen zu sein. Diesem verdanken das Lepidon wie auch das in Spuren auftretende γ-Oxychinaldin ihre Entstehung.

Wenn man eine heiss bereitete Lösung von 3 g Acetylamidophenylpropiolsäureester in 60 ccm Alkohol und 300 ccm Wasser nach Zusatz von 5 g Natriumhydroxyd (in 15 ccm Wasser gelöst) 2—3 Stunden am Rückflusskühler gekocht hat und dann auf ein kleines Volumen (50 ccm) eindampft, so scheidet sich alsbald beim Erkalten ein krystallinisches Product ab, dessen Menge sich beim Abstumpfen der alkalischen Flüssigkeit durch verdünnte Salzsäure noch etwas vermehrt. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in blättchenartigen Nadeln vom Schmp. 223°, die mit dem von Knorr[2]) beschriebenen und später von mir erhaltenen α-Oxy-γ-Methylchinolin identisch sind. (Ausbeute 0.4 g.)

Versetzt man die schwach alkalisch reagirende Mutterlauge, aus welcher das Lepidon ausgefallen war, mit Salzsäure, so fällt ein reichlicher krystallinischer Niederschlag aus, der beim Behandeln mit Sodalösung zum grössten Theil gelöst wird. Der in Sodalösung unlösliche geringe Rückstand krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, von einem Punkte aus concentrisch angeordneten Nadeln vom Schmp. 228°. Ueber seine Constitution habe ich mir bis jetzt kein Bild machen können, da es an Material fehlt. Die Vermuthung, dass diese Substanz das γ-Oxychinaldin vom Schmp. 231° sein könnte, hat sich nicht bestätigt, denn Letzteres ist in kaltem Alkohol weit leichter löslich und ist auch durch die schöne Eisenchloridreaction erkennbar, die der Substanz vom Schmp. 228° fehlt.

Die aus der Sodalösung durch verdünnte Salzsäure ausgefällte krystallinische Säure wird zuerst aus heisser, verdünnter Salzsäure und dann aus viel heissem Alkohol umkrystallisirt.

Kleine, derbe, prismatische Krystalle, die nach dem Trocknen ein sandiges, krystallinisches Pulver bilden. Sie schmelzen bei 247—248° unter Aufschäumen und sind die α-methylirte Kynurensäure (Ausbeute 1.2 g), identisch mit der von Conrad und Limpach[3]) aus dem entsprechenden Aldehyd durch Oxydation mit Kaliumpermanganat dargestellten γ-Oxychinaldin-β-Carbonsäure vom Schmp.

[1]) E. Besthorn und E. Garben, diese Berichte 33, 3439 [1900].
[2]) L. Knorr, Ann. d. Chem. 236, 70.
[3]) Conrad und Limpach, diese Berichte 21, 1975 [1888].

245°, die später v. Niementowski[1]) durch 80-stündiges Erhitzen von Anthranilsäure und Acetessigester auf 130—160°, neben Körpern unbekannter Constitution, als Hauptproduct isoliren konnte.

Um einen weiteren Beweis der Identität zu erbringen, habe ich die Säure vom Schmp. 247—248° bis zum Schmelzen und Aufhören der Kohlensäureentwickelung, die durch Barytwasser nachgewiesen wurde, erhitzt. Aus heissem, mit wenig Alkohol versetztem Wasser krystallisirte der Rückstand in feinen, verfilzten, glänzenden Nadeln, die nach dem Trocknen auf 110° bei 231° schmolzen, die blutrothe Eisenchloridreaction gaben und sich dadurch als γ-Oxychinaldin kennzeichneten.

---

414. A. Peratoner und R. Spallino: Ueber das sogenannte Jodacetylen.

(Eingegangen am 5. August 1901.)

Bekanntlich ist von den beiden, in der chemischen Literatur verzeichneten Jodacetylenen, C_2HJ, das giftige, schauderhaft riechende, von Baeyer[2]) gefundene, durch Nef's schöne Versuche als Dijodsubstitutionsproduct C_2J_2 erkannt worden[3]). Das andere, von Paternò und Peratoner[4]) kurz beschriebene, stellte ein nicht giftiges, angenehm riechendes, niedrig siedendes Oel dar, welches seiner Eigenschaften wegen, nach Nef der Acetylenreihe JC:CH angehören soll, im Gegensatz zu den anderen, giftigen, übelriechenden (resp. selbstentzündlichen) Halogenderivaten C_2HCl, C_2HBr, C_2J_2, welche als Derivate des Acetylidens $H_2C{:}C$ betrachtet werden[5]).

Wenn man von den halogenirten Alkylacetylenen absieht, die von Nef ebenfalls als nach der Formel R.C:C.X constituirt befunden wurden[6]), so ist nun das Jodacetylen von Paternò und Peratoner das einzige unter den halogenirten Acetylenen, welches von den anderen durch seine Eigenschaften von Grund aus abweicht. Seine Existenz war darum von grösster Bedeutung für die theoretischen Anschauungen Nef's über die zwei Reihen Kohlenwasserstoffe C_2H_2 und deren Abkömmlinge, nämlich des Acetylens HC:CH und des isomeren Acetylidens $H_2C{:}C$ mit zweiwerthigem Kohlenstoffatom, und spielte indirect eine nicht kleine Rolle beim

---

[1]) v. Niementowski, diese Berichte 27, 1396 [1894].
[2]) Diese Berichte 18, 2274 [1885].
[3]) Ann. d. Chem. 308, 325.
[4]) Gazzetta chim. ital. 19, 587.
[5]) Ann. d. Chem. 298, 332, 361.
[6]) Ann. d. Chem. 308, 264.

Constitutionsbeweis der giftigen, übelriechenden, von Nef neuerdings studirten halogenirten Körper.

Angesichts dieser interessanten Untersuchungen sahen wir uns veranlasst, mit Zustimmung von Prof. Paternò in Rom die mühevolle Darstellung des vor 12 Jahren beschriebenen Productes zum Zwecke einer näheren Prüfung seines chemischen Verhaltens wieder aufzunehmen, und zwar um so mehr, als wir auf privatem Wege erfuhren, dass verschiedene Fachgenossen sich vergeblich bemühten, den genannten Körper aus dem jetzt so leicht zugänglichen Acetylen zu erhalten, trotzdem sie genau nach der von Paternò und Peratoner gegebenen Methode arbeiteten, d. h. das Gas (langsamen Strom) anhaltend mit Jod, Jodsäure und Alkohol schüttelten, dann im Wasserbade den Alkohol zum Theil abdestillirten und das Destillat mit Waeser behandelten. So giebt ja auch Nef an[1]), dass es ihm nicht gelungen sei, eine ergiebige Darstellungsmethode für diese Substanz auszuarbeiten.

Da das zur Untersuchung nöthige Acetylen im Jahre 1889 mittels Salzsäure aus seinem Kupfersalz (aus Aethylenbromid dargestellt) in Freiheit gesetzt wurde, nun aber aus Carbid erzeugt wird, stieg uns der Gedanke auf, dass der Verlauf der Reaction je nach der Qualität des verwendeten Acetylens verschieden sein könnte; wir stellten deshalb zu unseren Jodirungsversuchen das Gas sowohl nach den beiden angegebenen Methoden, als auch in der Weise her, dass frisch gefälltes und gewaschenes Acetylenkupfer mit concentrirter Cyankaliumlösung zersetzt wurde.

Indem wir im Uebrigen ganz nach der früher beschriebenen Weise verfuhren, stellte es sich in der That heraus, dass das in Rede stehende, leicht flüchtige, wohlriechende und jodhaltige Oel sich weder aus dem gereinigten Carbidacetylen, noch aus dem mittels Cyankalium und Kupfersalz entwickelten reinen Gase, sondern nur dann bildete, wenn man mit dem aus Acetylenkupfer und Salzsäure gewonnenen Acetylen arbeitete[2]).

Dies wird auch durch die genauere Untersuchung des Oeles verständlich, denn sie ergab weiterhin, dass dasselbe garnicht als einheitlicher Körper, geschweige denn als Monojodacetylen anzusprechen ist. Es wurde vielmehr auch chlorhaltig befunden und stellt eine Lösung von festem, bei 71° schmelzendem Dijodäthylen, CHJ:CHJ, und von viel Acetylen, wahrscheinlich auch von Vinylchlorid, in Aethylidenchlorid, $CH_3.CHCl_2$, dar, welche bei ungefähr 30° zu sieden anfängt, aber erst beim Steigen der Temperatur langsam bis bei 60°

---

[1]) Ann. d. Chem. 308, 327.

[2]) Der Einfachheit halber wurde auch dies Kupfersalz mittels Acetylen aus Calciumcarbid dargestellt.

völlig überdestillirt (Siedepunkt des Aethylidenchlorids 57°). Es liegt auf der Hand, dass das Aethylenchlorid, resp. das Vinylchlorid, der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Acetylenkupfer entstammt[1]). Festes Dijodäthylen aber bildet sich, wie der Eine von uns mit Paternò bewies[2]), stets in kleinen Mengen, wenn Acetylen in Gegenwart von Jodsäure und Alkohol mit Jod behandelt wird, wobei freilich das Hauptproduct ein schweres, zersetzliches, nicht flüchtiges Oel ist, welchem trotz langwieriger Arbeit nur mit Wahrscheinlichkeit die Constitution eines Esters der Formel $CH_3.CO.O.CJ:CHJ$ zuertheilt werden konnte. Auffallend ist aber die Leichtigkeit, mit welcher das bei 71° schmelzende Dijodid beim Destilliren seiner Lösungen, sowohl in Alkohol als in Aethylidenchlorid, bei ganz niederer Temperatur mit dem Lösungsmittel übergeht, während sein Siedepunkt bei 192° beobachtet worden ist[3]).

Die Isolirung dieser verschiedenen Substanzen bot allerdings zuerst grosse Schwierigkeit. Bei den wochenlang dauernden Jodirungen des Acetylens wurden meist nur so geringe Quantitäten öligen, flüchtigen Productes erhalten, dass an ein Fractioniren nicht zu denken war. Indessen ist es uns nach vielen, beinahe ein ganzes Jahr in Anspruch nehmenden Versuchen gelungen, genügende Menge Oeles zu sammeln; auch fanden wir am Schlusse, dass die Ausbeute viel besser wurde, wenn man die bei der Jodirung verwendete Menge Alkohol steigerte. So erhielten wir z. B. in einer Operation fast 10 g Oel.

Wurde nun dieses zu wiederholten Malen der systematisch fractionirten Destillation unterworfen, so konnten oben genannte Körper (ausser Vinylchlorid) in der That getrennt und charakterisirt werden, indem schliesslich das Acetylen sich zum grössten Theil verflüchtigte, Dijodäthylen bei der Destillation zurückblieb und Aethylidenchlorid vom Sdp. 56—59°, neben anderen Fractionen, überging.

Aus dem Mitgetheilten erklärt es sich nun, wie Paternò und Peratoner den Irrthum begehen konnten, das bereits von Sabanejeff beobachtete, flüchtige, jodhaltige Oel als Jodacetylen zu beschreiben. Dem damaligen Versuchsregister, welches uns zur Verfügung steht, entnehmen wir, dass sie bei jeder Jodirung im günstigsten Falle 0.5 ccm Substanz erhielten, eine für weitere Reinigung zu kleine Menge, welche deshalb nach Waschen mit Eiswasser und Trocknen mit einem glatten Stückchen Chlorcalcium sofort verwendet wurde.

Den Siedepunkt bestimmten sie zu 29—32°, indem sie das Product in einem kurzen, mit einem kleinen, eisgekühlten Rückflusskühler verbundenen Reagensröhrchen erhitzten. In dieser Weise aber konnten

---

[1]) Ann. d. Chem. 178, 111; 191, 368. [2]) Gazz. chim. ital. 20, 685.
[3]) Plimpton, Chem. Society 41, 392.

sie nur die Anfangstemperatur des siedenden Gemisches beobachten, welches, wie wir gezeigt haben, bei regelrechter Fractionirung auch höhere Siedepunkte aufweist.

Paternò und Peratoner führten drei Jodbestimmungen nach Carius aus, und zwar mit zwei Substanzproben verschiedener Darstellung, von denen die eine für C_2HJ gut stimmende Zahlen, die andere ungefähr 1 pCt. mehr Jod lieferte. Aus dem gelben Halogensilber (das aber auch Chlorsilber enthalten musste) berechneten sie nur Jod, dessen Gegenwart dadurch bewiesen war, dass das zu analysirende Oel in Berührung mit Salpetersäure sofort Jodkrystalle ausschied; auch war bei der Verwendung der als rein angesehenen Ausgangsmaterialien an die Bildung eines anderen Halogenderivates nicht zu denken. Wir haben nun mit unseren öligen Rohproducten auch eine Anzahl Halogenbestimmungen wiederholt und gefunden, dass, wenn man das Gewicht des resultirenden Gemisches von Chlorsilber und Jodsilber nur auf Jod berechnete, manchmal Zahlen erhalten wurden, die sich den von Paternò und Peratoner gegebenen sehr näherten, manchmal aber auch niedriger oder auch viel höher waren, je nachdem in dem Rohproduct das Verhältniss zwischen den Mengen von Acetylen, Dijodäthylen und Aethylidenchlorid schwankte, was durch die Trennung des Chlors vom Jod bewiesen werden konnte. Die Zusammensetzung des Gemisches war fast nie constant. Es ist deshalb einem blossen Zufalle zuzuschreiben, dass die von Paternò und Peratoner gewonnenen Zahlen den für ein Jodacetylen geforderten nahe kamen.

Ihre Beobachtungen über das chemische Verhalten ihrer Substanz sind auch auf die Gegenwart theils von Acetylen, theils von Dijodäthylen im öligen Gemische zurückzuführen. So liefert Letzteres freilich mit ammoniakalischer Kupferchlorür-Lösung ein rothes Kupfersalz; dasselbe ist aber, wie uns erneuerte Versuche zeigten, Acetylenkupfer ohne eine Spur von Jod; ebenso wenig war dabei die Entstehung von Kupferjodür oder übelriechender Halogenderivate wahrzunehmen, welche man bei der Reaction mit einem Jodacetylen hätte erwarten dürfen.

Was endlich die Bildung von Dijodäthylen beim Lösen des jodhaltigen Oeles in Jodwasserstoffsäure (Essigsäure-Lösung) betrifft, welche von Paternò und Peratoner nach der Gleichung $C_2JH + HJ = C_2H_2J_2$ gedeutet wurde, so haben wir nachweisen können, dass dieselbe Menge Dijodid, welche der Jodbestimmung nach im verwendeten öligen Gemische enthalten ist, aus der Jodwasserstoff-Essigsäure-Lösung beim Verdünnen mit Wasser ausfällt. Da sich kein Harz bildet, müsste sie nach obiger Gleichung grösser als die Menge des verbrauchten Oeles sein, unserer Beobachtung nach aber stellt sie immer nur einen Bruchtheil derselben dar.

Es erhellt aus Vorstehendem, dass das von Paternò und dem Einen von uns beschriebene »zweite Jodacetylen« aus der chemischen Literatur zu streichen ist. Dass ein so folgenreicher Irrthum sich in derselben hat festsetzen können, ist sehr bedauerlich; eine Entschuldigung dafür ist darin zu finden, dass nur über geringe Mengen der fraglichen Substanz verfügt wurde. Immerhin bleibt uns die, wenn auch schwache, Genugthuung, dass wir selbst diesen Fehler beseitigen konnten.

Somit existirt nur eine Art halogenirter (nicht alkylirter) Acetylene, welche alle übelriechende und sehr reactionsfähige Körper sind, nämlich C_2HCl, C_2HBr, C_2J_2.

Es liegt nicht in unserer Absicht, auf eine Discussion darüber einzugehen, ob diese Substanzen als wahre Acetylen- oder als Acetyliden-Derivate anzusprechen sind. Die Arbeiten Nef's über das zweiwerthige Kohlenstoffatom, welchen wir unsere volle Bewunderung zollen, bringen ja manchen stichhaltigen Grund für ihre Auffassung als substituirte Acetylidene, obwohl die experimentellen Beweise ihrer Constitution uns als nicht mit genügender Strenge durchgeführt erscheinen wollen. Es sei uns nur gestattet zu bemerken, dass, nachdem Nef selbst die halogenirten Alkylacetylene als Derivate des Kohlenwasserstoffes CH:CH angesehen, und nachdem es sich jetzt erwiesen hat, dass es nur eine Art halogensubstituirter, nicht alkylirter Acetylene giebt, man doch versucht sein könnte, alle diese Abkömmlinge als in einer einzigen Weise constituirt zu betrachten und die besonderen Eigenschaften (angenehmer Geruch, etc.), die grössere Beständigkeit und geringere Reactionsfähigkeit der Alkylderivate eben dem Eintritt des Alkyls in das Molekül zuzuschreiben.

Unsere ausführlichen Versuche werden in der Gazzetta chimica veröffentlicht werden.

Palermo, 2. August 1901. Chemisches Institut der Universität.

---

415. E. Vongerichten: Notiz zur Darstellung des Morphenols.

(Eingegangen am 6. August 1901.)

Vor kurzer Zeit[1]) habe ich eine Methode zur Darstellung des Morphenols aus β-Methylmorphimethinjodmethylat beschrieben. Dieselbe gab im Wesentlichen die besten Bedingungen, unter denen sich die diesem Jodid entsprechende Ammoniumbase zerlegen lässt, verlangte aber im Uebrigen die Darstellung dieser Base und die Abspaltung des Methyls von der Methoxylgruppe durch Jodwasserstoff-

[1]) Diese Berichte 33, 358 [1900].

säure. Ein viel einfacherer Weg zur directen Darstellung des Morphenols und zwar mit einer Ausbeute von mindestens 70 pCt. der Theorie ist durch Einwirkung von alkoholischem Kalihydrat auf Methylmorphimethinjodmethylat bei 160° gegeben.

Je 2 g β-Methylmorphimethinjodmethylat werden mit 4 Theilen Aetzkali in 8 Theilen Alkohol im geschlossenen Rohr 4—5 Stunden auf 160° erhitzt. Die in verdünnte Schwefelsäure gegossene Reactionsmasse wird ausgeäthert, der Aetherrückstand mit verdünnter Natronlauge aufgenommen, filtrirt und das Morphenol durch Ansäuern mit Schwefelsäure in grauen, krystallinischen Flocken gefällt. Dieselben werden mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in die Acetylverbindung übergeführt und diese durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Ausbeute an Morphenol 0.7 g. Die Theorie verlangt 0.91 g.

Wird Dihydromethylmorphimethinjodmethylat[1]) in derselben Weise behandelt, so erhält man, neben Trimethylamin, ein stickstofffreies Spaltungsproduct. Durch blosses Erhitzen auf dem Wasserbade konnte früher die entsprechende Ammoniumbase nicht zerlegt werden. Aus dem nach dem Eingiessen in verdünnte Säure und Filtriren wieder alkalisch gemachten Reactionsproduct wurde die flüchtige Base abgetrieben. Ihr Platinsalz zersetzte sich bei 240° und gab 36.66 pCt. Platin (Trimethylaminplatinsalz: 36.82 pCt Pt). Das Goldsalz zersetzt sich bei 252° (Trimethylamingoldsalz: Zersetzungspunkt 253°, Knorr[2]).

Auffallend ist der Gegensatz im Verhalten des Morphins, Codeïns und Codeïnjodmethylates gegenüber dem obiger Ammoniumjodide gegen alkoholisches Alkali. Während Letztere im Wesentlichen Trimethylamin abspalten, erhielten Skraup und Wiegmann[3]) aus *Morphin und Codeïn Aethylmethylamin und aus Codeïnjodmethylat* Aethyldimethylamin, anscheinend in glatter Reaction.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Strassburg i. E., Privatlaboratorium.

[1]) Diese Berichte 32, 1047 [1899]. [2]) Diese Berichte 22, 184 [1889].
[3]) Monatsh. für Chem. 10, 101; ibid. 10, 732; diese Berichte 22, 339 und 758 Ref. [1889].

416. A. Gutbier: Ueber eine neue gewichtsanalytische Bestimmungsmethode des Tellurs.

[Mittheilung aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 7. August 1901.)

Die quantitative Bestimmung des Tellurs und seiner Verbindungen erfolgt am zweckmässigsten durch Abscheidung des Tellurs in metallischem Zustande, und zwar wurde dies bisher durch Einleiten von Schwefeldioxyd — resp. Zugabe von Natrium- oder Ammonium-Bisulfit — in salzsaure Lösungen des Tellurs oder durch Kochen alkalischer Lösungen mit Traubenzucker bewerkstelligt.

Ausserdem kennt man noch die von Berzelius vorgeschlagene Methode, das Tellur als basisch tellursaures Silberoxyd zu bestimmen, und einige maassanalytische Methoden [1]).

Alle diese Methoden ergeben zwar ganz leidliche Resultate, sind aber absolut nicht einwandfrei, da das aus saurer Lösung gefällte Tellur sich — wie ich später zeigen werde — äusserst leicht oxydirt und dann in erheblichen Mengen beim Auswaschen wieder in Lösung geht, und weil man durch die Fällung mittels alkalischer Traubenzuckerlösung zuviel störendes Alkali in die Lösung bekommt.

Aus diesen Gründen war es unbedingt nothwendig, nach einer neuen Bestimmungsmethode des Tellurs zu suchen, und es gelang mir, im Hydrazinhydrat und dessen Salzen ein ausgezeichnetes Reductions- bezw. Fällungs-Mittel für das Tellur ausfindig zu machen.

Hydrazinhydrat und seine Salze haben nämlich die Eigenschaft, aus sämmtlichen Tellurverbindungen quantitativ das Tellur abzuscheiden; die sauren Lösungen werden entweder mit Hydrazinhydrat selbst oder dessen Chlorhydrat gefällt, während die alkalischen Lösungen mittels Hydrazinchlorhydrat vollkommen zu Tellur reducirt werden.

Diese neue Methode, über die ich im Folgenden kurz berichten will, ist ausserordentlich einfach auszuführen und namentlich auch durch das Manipuliren mit reinen Reagentien ausgezeichnet, was man ja an gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden besonders zu schätzen pflegt; ausserdem sind Substanzverluste dadurch vollständig ausgeschlossen, dass man immer in fast neutralen Lösungen arbeitet, und somit eine Lösung des etwa — durch den Luftsauerstoff — gebildeten Tellurdioxydes nicht stattfinden kann.

---

[1]) Ich verweise hierzu auf die in den Handbüchern der anorganischen Chemie zu findenden Angaben.

Zur Ausführung der Bestimmungen habe ich folgenden Gang ausgearbeitet, der, wie die Beleganalysen zeigen, zu recht brauchbaren Resultaten führt[1]).

In einer geräumigen Platin- oder Porzellan-Schale, die mit einem Ausguss versehen ist und durch einen Platin- bezw. Glas-Deckel vollkommen bedeckt werden kann, löst man eine abgewogene Menge Tellursäure in warmem Wasser und fügt bei bedeckter Schale zu dieser Lösung am Ausguss eine 10—20-procentige Lösung von Hydrazinhydrat mittels einer Pipette hinzu; man beobachtet sofort den Eintritt der Reaction, denn die Lösung nimmt eine dunkelblaue bis schwarze Färbung an, und nach kurzem Erhitzen bis zum Sieden der Flüssigkeit scheidet sich das metallische Tellur in Flocken ab, während die überstehende Flüssigkeit wieder farblos wird; man fügt soviel Hydrazinhydratlösung hinzu, bis die Flüssigkeit dadurch bei weiterem Zusatz nicht mehr gefärbt wird. Die Schale ist gut bedeckt zu halten, damit Substanzverluste durch das Spritzen der Flüssigkeit vermieden werden, und der Schaleninhalt ist jedesmal vor weiterem Zusatz von Hydrazinhydrat bis zum völligen Absitzen des Tellurs zu erhitzen.

Ist alles Tellur gefällt, so lässt man etwas erkalten, filtrirt durch ein bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknetes Filter und spült das abgeschiedene Tellur durch Decantiren mit heissem Wasser nach und nach, zuletzt eventuell unter Hinzunehmen einer Federfahne, in das Filter über. Hatte man den Schaleninhalt genügend lange, d. h. bis zum vollständigen Absitzen des Tellurs, erhitzt, so lässt er sich ganz bequem filtriren, da auf diese Weise, ausser der am Boden befindlichen Menge, nur eine minimale, dünne Haut am Rande der Schale zurückbleibt, die sich mit grösster Leichtigkeit abspülen lässt.

Nach dem vollständigen Auswaschen wird das Filter mit dem Niederschlage wieder bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet; hierbei sei bemerkt, dass man diese Operation sehr vorsichtig und möglichst rasch ausführen muss, um eine Oxydation des Tellurs, infolge deren man zu hohe Resultate erhalten würde, nach Möglichkeit zu verhindern.

Analytische Belege:

1.	0.5370 g	H_6TeO_6:	0.2975 g	Te =	55.40 pCt.	Te
2.	0.4963 »	»	0.2754 »	» =	55.49 »	»
3.	1.3514 »	»	1.0291 »	» =	55.58 »	»
4.	0.40785 »	»	0.2273 »	» =	55.70 »	»
5.	0.4598 »	»	0.2542 »	» =	55.29 »	»

berechnet für H_6TeO_6: 55.50 pCt. Te.

[1]) Ich beschreibe hier ausführlich den Gang nur für die Analyse der Tellursäure, da sich hieraus auch die Anwendung der Methode für andere Tellurverbindungen ableiten lässt.

Zum Beweis dafür, dass meine Methode auch für diejenigen Tellurverbindungen, welche in saurer Lösung vorliegen, in gleichem Maasse brauchbar ist, habe ich noch 2 Bestimmungen des Tellurdioxydes ausgeführt, welches ich mir durch Erhitzen reinster Tellursäure im Platintiegel darstellte.

Zur Analyse wurde das Tellurdioxyd in reiner, stark verdünnter Salzsäure gelöst und nach der eben beschriebenen Methode mit Hydrazinhydrat behandelt.

Analytische Belege:

1. 0.7793 g TeO_2: 0.6234 g Te = 79.99 pCt. Te } ber. für TeO_2:
2. 0.3990 » » 0.3184 » » = 79.80 » » } 79.90 pCt. Te.

Erlangen, August 1901.

417. M. Gomberg: Ueber das Triphenylmethyl.

[III. Mittheilung [1]).]

(Eingegangen am 5. August 1901.)

In den über diesen Gegenstand früher von mir veröffentlichten Mittheilungen wurde berichtet, dass durch die Einwirkung von Metallen auf Triphenylchlormethan in Abwesenheit von Luft ein stark ungesättigter Kohlenwasserstoff erhalten wurde, in welchem ich einen Fall von dreiwerthigem Kohlenstoff annahm. Dieser Kohlenwasserstoff, Triphenylmethyl, vereinigt sich mit Leichtigkeit mit dem atmosphärischen Sauerstoff und liefert dabei das Triphenylmethylperoxyd, $(C_6H_5)_3C.O.O.C(C_6H_5)_3$; er verbindet sich auch mit Jod, wodurch Triphenyljodmethan entsteht. Es wurde in den meisten Fällen nur mit der Lösung des Kohlenwasserstoffes, die durch die Einwirkung von Zink auf Triphenylchlormethan in Benzol dargestellt wurde, gearbeitet. Die Behauptung von Norris [2]), dass in dieser Reaction das Metall die Abspaltung nicht von Chlor, sondern von Chlorwasserstoffsäure bewirkt, beruht, wie in einer ausführlichen Mittheilung von mir gezeigt wurde, auf einem Irrthum. Ich habe nachgewiesen [3]), dass auch bei Anwendung von Essigester anstatt Benzol als Lösungsmittel, keine Entwickelung von Wasserstoff stattfindet, wenn der Ester absolut trocken ist. Die Anwesenheit von Spuren von Feuchtigkeit oder von Alkohol in den Lösungsmitteln hydrolysirt das sehr empfindliche Triphenylchlormethan, indem Triphenylcarbinol oder dessen Aethyläther und Chlorwasserstoffsäure entstehen. Diese Säure wirkt, auch

[1]) Erste Mittheilung, diese Berichte 33, 3150 [1901]; zweite Mittheilung, Am. Chem. Journ. 25, 317.

[2]) Am. Chem. Journ. 25, 117. [3]) Am. Chem. Journ. 25, 320.

wenn sie sehr verdünnt ist und keine elektrolytische Leitfähigkeit in diesem Lösungsmittel zu besitzen scheint[1]), doch sehr energisch unter Bildung von Chlorzink und Wasserstoff auf das Metall ein, wie schon Zechini[2]) für andere organische Solventien gezeigt hat. Die Ausbeute an dem Kohlenwasserstoff ist, wie sich aus einer Reihe von quantitativen Versuchen ergeben hat, um so grösser, je trockner das angewandte Lösungsmittel und je kleiner die Menge des entwickelten Wasserstoffes ist. Diese zwei Factoren, der Kohlenwasserstoff und der Wasserstoff, verdanken demnach ihre Entstehung zwei ganz verschiedenen, ja sogar entgegengesetzten Ursachen. Es wurde durch Controllversuche festgestellt, dass Chlorwasserstoffsäure in trocknem Benzol auf Quecksilber nicht einwirkt. Es konnte aber keine Spur von dieser Säure nachgewiesen werden, wenn Triphenylchlormethan mit Quecksilber anstatt mit Zink behandelt wurde, und doch war der ungesättigte Kohlenwasserstoff in sehr reicher Ausbeute erhalten worden.

Ich habe die Einwirkung von Metallen auf Triphenylchlormethan weiter verfolgt und bin dabei zu manchen unerwarteten Resultaten gelangt.

I. Verbindung des Kohlenwasserstoffes mit Aether.

Es ist unmöglich, den Aether und die Reagentien so vollkommen trocken zu erhalten, dass die Reaction ohne Bildung von wenigstens einer Spur von Wasserstoff verläuft. Wenn man in eine absolutätherische Lösung von Triphenylchlormethan einen Zinkstreifen einbringt, so tritt die Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Augenblicken ein. Die Lösung wird gelb, und ein schwarzer, harziger Körper, der eine Verbindung des Triphenylchlormethans mit Chlorzink darstellt, scheidet sich aus. Nach einer kurzen Zeit fangen kleine Krystalle an, sich auf dem Zink und an den Wänden des Gefässes zu bilden, die schnell zu grossen, durchsichtigen, gelben Krystallen wachsen[3]). Dieser krystallinische Körper zeigte alle Eigenschaften

[1]) Vergl. Kablukoff, Zeitschr. für physikal. Chem. 4, 429.

[2]) Zeitschr. für physikal. Chem. 27, 186.

[3]) Die Anwesenheit von kleinen Mengen Wasser oder Alkohol in dem Aether verhindert das Auftreten des harzigen Productes. Bei längerem Stehen, 3—4 Wochen, wird das harzige Doppelsalz durch das vorhandene Zink ganz zerstört, während die krystallinische Masse fast farblos wird. Eine ähnliche oder selbst eine identische Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Zink auf eine Benzollösung von Triphenylchlormethan (diese Berichte 33, 3153) [1901]. Es ist mir nicht gelungen, diese Verbindung im krystallinischen Zustande zu erhalten; aber viele andere, schön krystallisirende Körper von ähnlicher Natur haben die ausserordentliche Neigung des Triphenylchlormethans und besonders des Tritolylchlormethans, zur Bildung von Verbindungen mit Halogensalzen der Metalle als eine Thatsache festgestellt.

des ungesättigten Kohlenwasserstoffes: er absorbirt Sauerstoff mit grosser Begierde unter Bildung des Triphenylmethylperoxydes und vereinigt sich auch mit Jod. Dieser Körper ist identisch mit demjenigen, der durch die Einwirkung von Zink auf Triphenylchlormethan in Benzol und Fällung der concentrirten Benzollösung mittels absoluten Aethers erhalten wird. Elementaranalysen von verschiedenen Substanzproben gaben aber immer einen um 2—3 pCt. zu niedrigen Kohlenstoffgehalt. Ich habe mir dann einen Apparat eingerichtet, in welchem alle Operationen — das Verdampfen des Benzols unter vermindertem Druck, das Ausfällen mittels Aethers, das Filtriren und sorgfältige (15 — 20 Mal) Waschen und das Trocknen an der Saugpumpe unter Zuführung von Kohlendioxyd — in demselben Gefässe ausgeführt wurden. Da keine Gummistopfen und kein Gummischlauch benutzt wurden, so war eine Oxydation durch den atmosphärischen Sauerstoff absolut ausgeschlossen. Durch die Resultate der Analysen wurde nunmehr festgestellt, dass hier wirklich ein sauerstoffhaltiger Körper vorliegt, nämlich eine Verbindung des Kohlenwasserstoffes mit Aether. 20 g Triphenylchlormethan geben etwa 7 g dieser Verbindung in reinem Zustande. Die folgenden Analysen wurden mit verschiedenen Präparaten ausgeführt.

0.2884 g Sbst.: 0.9488 g CO_2, 0.1900 g H_2O. — 0.2375 g Sbst.: 0.7832 g CO_2, 0.1560 g H_2O. — 0.2447 g Sbst.: 0.8060 g CO_2, 0.1585 g H_2O.

$2\,(C_6H_5)_3C + (C_2H_5)_2O$.

Ber. C 89.93, H 7.21.
Gef. » 89.72, 89.94, 89.83, » 7.37, 7.35, 7.25.

Diese Verbindung kann in grossen, durchsichtigen Krystallen oder als ein krystallinisches Pulver erhalten werden. Der Körper ist fast ganz farblos, wird aber schnell gelblich. Sogar die Lösung der farblosen Krystalle ist gelb. Diese Aetherverbindung ist in ihrem Verhalten gegen Sauerstoff und Halogene von dem ungesättigten Kohlenwasserstoff selbst nicht zu unterscheiden. Sie giebt den Aether im Vacuum über Schwefelsäure nur langsam ab, aber schnell beim Erwärmen. Eine Probe wurde in einem Platinschiffchen in einer Glasröhre bei 60—70° in einem Kohlendioxydstrom 2 Stdn. lang erhitzt und der Verlust an Gewicht bestimmt. Der entweichende Aether konnte leicht durch den Geruch wahrgenommen werden, und mehrere Tröpfchen desselben wurden auch in einem an die Röhre angeschmolzenen U-Röhrchen verflüssigt.

0.9430 g Sbst.: Gewichtsverlust bei 70° 0.1090 g.

Ber. Verlust an Aether 13.22. Gef. 11.56.

Das hinterbliebene, amorphe, gelbe Pulver lieferte nunmehr bei der Elementaranalyse die folgenden Resultate:

0.1620 g Sbst.: 0.5520 g CO_2, 0.1020 g H_2O.

$(C_6H_5)_3C$. Ber. C 93.76, H 6.24.
Gef. » 92.93, » 7.05.

Diese amorphe Substanz zeigte in derselben Weise wie die krystallinische Aetherverbindung in ihrem Verhalten gegen Sauerstoff und Jod die Eigenschaften des ungesättigten Kohlenwasserstoffes. Sie schmolz bei ungefähr 95°. Es bleibt noch zu ermitteln, ob die auf diese Weise erhaltene Substanz das reine Triphenylmethyl darstellt, oder ob sie noch irgend welche Zersetzungsproducte desselben enthält.

II. Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Essigester.

Metalle reagiren sehr leicht auf eine Essigesterlösung des Triphenylchlormethans. Wenn ein Zinkstreifen in die Lösung der Halogenverbindung eingebracht wird, so wird die Lösung sofort gelb, und bald scheiden sich auf dem Zink und an den Wänden des Gefässes grosse, gelbe Krystalle aus. Diese Krystalle sind nicht, wie früher angenommen wurde[1]), Triphenylmethyl selbst, sondern eine Verbindung desselben mit Essigester. Die Bildung des harzigen Doppelsalzes bleibt bei diesem Verfahren ganz aus, weil das Salz in Essigester löslich ist. In viel reinerem Zustande kann man dieselbe Essigesterverbindung erhalten, wenn man die concentrirte Benzollösung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs mit Essigester behandelt, geradeso wie es bei der Aetherverbindung beschrieben wurde. Der Körper scheidet sich alsbald in grossen Krystallen oder als krystallinisches Pulver aus. Für die Analyse wurden die auf die letztgenannte Weise bereiteten Krystalle fünfzehn Mal mit Essigester gewaschen und an der Saugpumpe in einem Kohlendioxydstrom getrocknet.

0.3160 g Sbst.: 1.0180 g CO_2, 0.2080 g H_2O.

$2(C_6H_5)_3C + C_2H_3O_2.C_2H_5$. Ber. C 87.74, H 6.69.
Gef. » 87.86, » 7.37.

Dieser Körper ist im frischen Zustande farblos, wird aber schnell gelb. Er ist in Benzol und in Schwefelkohlenstoff sehr leicht, in Essigester und in Aether nur wenig löslich. Er verliert den Ester bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuumexsiccator nur langsam, aber leicht beim Erwärmen.

1.1170 g Sbst. Gewichtsverlust bei 100° 0.1575 g.
Ber. Verlust an Essigester 15.50. Gef. 14.10.

Die hinterbliebene, gelbe, amorphe Substanz ergab nunmehr die folgenden Zahlen:

0.2135 g Sbst.: 0.7250 g CO_2, 0.1322 g H_2O.

$(C_6H_5)_3C$. Ber. C 93.76, H 6.24.
Gef. » 92.61, » 6.93.

Dieser Rückstand schmolz bei 125°, also um 30° höher als der entsprechende Rückstand aus der Aetherverbindung. Er absorbirte

[1]) Am. Chem. Journ. 25, 320.

Sauerstoff und Jod. Ob die vorliegende Substanz das reine Triphenylmethyl darstellt, bin ich noch nicht in der Lage zu entscheiden.

Was die Natur der oben beschriebenen Additionsproducte betrifft, so kann zur Zeit darüber noch nichts entschieden werden. Es sind schon mehrere mit Aether krystallisirende Verbindungen bekannt, z. B. Pseudoleukanilin [1]), Uranylchlorid [2]) und Tellurtetrachlorid [3]). Ob auch in den hier angeführten Fällen der Aether und der Essigester als Krystalläther und Krystallessigester anzusehen sind, muss noch durch weitere Versuche festgestellt werden. Die ausserordentliche Begierde des ungesättigten Kohlenwasserstoffs, Sauerstoff aufzunehmen, sowie die nicht ganz ausgeschlossene Möglichkeit, dass der Sauerstoff als vierwerthig fungiren kann [4]), rechtfertigt einigermaassen die Vermuthung, dass hier vielleicht Verbindungen von der Constitution

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} C(C_6H_5)_3 \\ C(C_6H_5)_3 \end{matrix}, \qquad \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} C(C_6H_5)_3 \\ C(C_6H_5)_3 \end{matrix}$$

vorliegen. Weitere ausführliche Versuche in dieser Richtung werden mit verschiedenen Sauerstoffderivaten angestellt werden.

III. Der ungesättigte Kohlenwasserstoff.

Der Kohlenwasserstoff selbst wurde in krystallinischem Zustande auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt: (1) aus Aceton und (2) aus ameisensaurem Aethylester.

1. Eine concentrirte Benzollösung des aus 20 g Triphenylchlormethan dargestellten Kohlenwasserstoffs wurde mit 100 g Aceton behandelt und gelinde erwärmt. Der Kohlenwasserstoff schied sich auf einmal in kleinen farblosen Krystallen ab. Diese wurden von der Flüssigkeit abgetrennt, mehrmals mit Aceton gewaschen und in einem Kohlendioxydstrom getrocknet. Die Ausbeute betrug 5 g. Wie vollkommen diese und die vorher beschriebenen Verbindungen auf diese Weise getrocknet werden können, zeigt der folgende Versuch:

1.1655 g der Verbindung wurden in einem Kohlendioxydstrom bei 110° zwei Stunden lang erhitzt. Der Verlust an Gewicht betrug nur 0.0025 g. Die Elementaranalyse der bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Substanz ergab die Zahlen:

0.3005 g Sbst.: 1.0245 g CO_2, 0.1758 g H_2O.

$(C_6H_5)_3C$. Ber. C 93.74, H 6.26.

Gef. » 93.14, » 6.51.

[1]) E. Fischer und Zeigler, diese Berichte **13**, 673, [1880].

[2]) Regelsberger, Ann. d. Chem. **227**, 122.

[3]) Rust, diese Berichte **30**, 2828 [1897].

[4]) Vergleiche u. a. Kanonnikow, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. **33**, 197.

Der Kohlenwasserstoff ist farblos, nimmt aber nach kurzer Zeit eine gelbe Farbe an. Er ist äusserst ungesättigt: seine Lösungen werden durch den atmosphärischen Sauerstoff rasch zum Triphenylmethylperoxyd oxydirt; er reagirt energisch mit Jod. Der Schmelzpunkt liegt bei 125—128°.

2. Eine aus 20 g Triphenylchlormethan dargestellte concentrirte Benzollösung des Kohlenwasserwasserstoffs wurde mit 60 g ameisensaurem Aethyl behandelt. Ueber Nacht bildeten sich schöne, farblose, fast einen Centimeter lange Krystalle. Diese wurden mit dem Ester gewaschen und auf die übliche Weise in einem Kohlendioxydstrom getrocknet. 0.8820 g, zwei Stunden auf 100° erhitzt, zeigten eine Verminderung an Gewicht von nur 0.0035 g..

0.2618 g Sbst.: 0.8953 g CO_2, 0.1577 g H_2O.

$(C_6H_5)_3C$. Ber. C 93.74, H 6.26.
Gef. » 93.27, » 6.69.

Der Körper schien mit dem aus Aceton erhaltenen vollständig identisch zu sein.

Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffs.

Die Bestimmung wurde in einer sauerstofffreien Atmosphäre mittels der kryoskopischen Methode ausgeführt.

I. Triphenylmethyl (aus Aceton).

Lösungsmittel: Naphtalin; K = 69.

Naphtalin: 17.92 g. — Kohlenwasserstoff: 0.5650 g. — Erniedrigung des Gefrierpunktes: 0.630°.

Mol.-Gewicht. Ber. 243. Gef. 330.

II. Triphenylmethyl (aus ameisensaurem Aethyl).

Lösungsmittel: Naphtalin; K = 69.

Naphtalin: 15.86 g. — Kohlenwasserstoff: 0.5500 g. — Erniedrigung des Gefrierpunktes: 0.643°.

Mol.-Gewicht. Ber. 243. Gef. 372.

Ob das etwas zu hohe Molekulargewicht auf eine Polymerisation hindeutet, muss noch durch weitere Versuche festgestellt werden.

IV. Bildung des Peroxyds.

Eine Reihe von quantitativen Versuchen hat ergeben, dass sich die Bildung des Triphenylmethylperoxyds direct aus Triphenylchlormethan, Zink und Sauerstoff bis zu 73—78 pCt. der theoretischen Menge vollzieht. Es wurde auch bewiesen[1]), dass Wasser bei dieser

[1]) Amer. Chem. Journ. 25, 328.

Reaction nicht aufgenommen wird, da eine mittels Natrium getrocknete Benzollösung des Kohlenwasserstoffs von der durch Chlorcalcium, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd geleiteten Luft vollkommen zum Peroxyd oxydirt wird. Die Isolirung des Kohlenwasserstoffes in reinem Zustande bietet nun eine Gelegenheit, den Verlauf dieses Oxydationsprocesses genauer zu verfolgen. Eine Probe des mittels Aceton krystallisirten Kohlenwasserstoffs wurde in Benzol gelöst und der Wirkung der Luft ausgesetzt. Das Benzol wurde dann bei gewöhnlicher Temperatur verdampft und der Rückstand im Vacuum-Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet.

0.4717 g Kohlenwasserstoff gaben 0.5077 g Oxydationsproducte.

Gewinn an Gewicht für die Bildung des Peroxyds. Ber. 6.59. Gef. 7.63.

Die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs ist demnach grösser, als die für die Bildung des Peroxyds erforderliche. Neben dem krystallinischen Peroxyd bildet sich auch ein gelbes Oel, welches leicht mittels Aether von dem Ersteren getrennt werden kann. Demgemäss lieferte der gesammte Oxydationsrückstand 0.4350 g (86.5 pCt. der theoretischen Menge) Triphenylmethylperoxyd und 0.0638 g auf dem Wasserbade getrocknetes Oel. Bei dieser Trennungsoperation trat also ein Verlust von 0.0090 g Substanz ein. Das aus ameisensaurem Aethyl krystallisirte Triphenylmethyl, in der oben beschriebenen Weise behandelt, gab fast genau dieselben Resultate: 0.9612 g Kohlenwasserstoff absorbirten 0.0733 g Sauerstoff, was 7.62 pCt., anstatt den von der Theorie verlangten 6.59 pCt. entspricht.

Die Absorption von etwas mehr als der für die Bildung des Peroxyds erforderlichen Quantität Sauerstoff deutet auf die Bildung eines Körpers hin, der reicher an Sauerstoff ist als das Peroxyd. Das von dem Peroxyd in den beiden oben beschriebenen Versuchen mittels Aether getrennte Oel wurde sorgfältig erst auf dem Wasserbade und dann bis zu constantem Gewicht über Schwefelsäure getrocknet; es gab die folgenden Zahlen bei der Elementaranalyse:

0.1415 g Sbst.: 0.4373 g CO_2; 0.0800 g H_2O.

Gef. C 84.20, H 6.97, O 8.83.

Nach der Gesammtmenge des absorbirten Sauerstoffs zu rechnen, sollte man erwarten, dass das Oel etwa 14 pCt. Sauerstoff enthält. Der geringere Sauerstoffgehalt, wie auch der Verlust von etwa 10 mg an Substanz in einem jeden der beiden Versuche, macht es nicht unwahrscheinlich, dass vielleicht auch einige, bei der Wasserbadhitze flüchtige, an Sauerstoff reichere Körper als das für die Analyse benutzte Oel entstehen. Es ist ja auch möglich, dass der Verlauf des Oxydationsprocesses von der Natur des gebrauchten Lösungsmittels abhängig ist.

Wie beständig das Triphenylmethyl ist, zeigt der folgende Versuch: eine Schwefelkohlenstofflösung von 0.8735 g ungesättigtem Kohlenwasserstoff, aus ameisensaurem Aethylester krystallisirt und längere Zeit auf 100° erhitzt, absorbirte 6.37 pCt. Sauerstoff und lieferte dabei 85.5 pCt. der von der Theorie verlangten Menge des Peroxyds. Die durch das Erwärmen verursachte gelbe Farbe deutet demnach nicht auf eine tiefe innere Zersetzung des Kohlenwasserstoffs hin.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt werden, und ich bitte, mir dieses Arbeitsgebiet für die nächste Zeit überlassen zu wollen.

Ann Arbor, Michigan. Juli 1001.

---

418. O. Brunck: Ueber einige krystallisirte, metallische Verbindungen des Aluminiums.

(Eingegangen am 26. Juli 1901.)

Krystallisirte Verbindungen des Aluminiums mit anderen Metallen wurden von verschiedenen Forschern dargestellt, namentlich von Wöhler und seinen Schülern, von Calvert und Johnson, Tissier und Anderen, in der Regel durch Reduction der wasserfreien Chloride oder Sulfide der betreffenden Metalle mit überschüssigem Aluminium. Bei Versuchen zur Darstellung von Aluminium-Legirungen, die neuerdings ja erhöhtes Interesse gewonnen haben, wurde beobachtet, dass der erhaltene Metallregulus vielfach eine stark ausgeprägte krystalline Structur besass. Durch Behandlung mit verdünnter Säure oder auf andere Weise konnte eine ganze Reihe krystallisirter Metallverbindungen von constanter Zusammensetzung isolirt werden, die in Folgendem kurz beschrieben werden mögen.

Kupfer-Aluminium, Cu_4Al_9.

Schmilzt man gleiche Gewichtstheile Kupfer und Aluminium zusammen, so erhält man einen spröden, silberweissen Regulus, der ganz von grossen Krystallen durchsetzt ist. Arbeitet man mit nicht zu kleinen Mengen und giesst in dem Augenblicke, wo die Schmelze beginnt zu erstarren, den noch flüssigen Theil derselben aus, so erhält man prachtvolle, mehrere Centimeter lange, spiessige Krystalle von silberweisser Farbe und starkem Glanz; sie sind spröde wie Glas. Von Salpetersäure werden sie nur schwierig angegriffen; Salzsäure zersetzt sie unter Zurücklassung von Kupfer; leicht löslich in Königswasser.

Spec. Gewicht: 4.118 (reducirt).

Cu_4Al_9. Ber. Cu 51.05, Al 48.95.
Gef. » 50.98, » 49.02.

Eisen-Aluminium. $FeAl_3$.

Beim Zusammenschmelzen von 1 Theil Eisen mit 3 Theilen Aluminium erhält man einen krystallinischen Regulus, aus dem durch 2-procentige Salzsäure eisengraue, derbe, spiessige Krystalle isolirt werden, die an der Luft bläulich anlaufen, aber ihren Glanz behalten. Von stärkeren Säuren werden sie mit Leichtigkeit gelöst.

Spec. Gewicht: 3.734 (reducirt).

$FeAl_3$. Ber. Fe 40.78, Al 59.22.
Gef. » 40.31, » 59.69.

Nickel-Aluminium, $NiAl_3$.

Die der vorigen analoge Verbindung des Nickels erhält man, wenn man 1 Theil Nickel mit 6 Theilen Aluminium unter einer Kochsalzdecke einschmilzt und den erhaltenen krystallinischen Regulus mit 3-procentiger Salzsäure behandelt. Glänzende, federförmig verwachsene Krystalle von der Farbe des Nickels, die sich in stärkerer Salzsäure vollständig lösen.

Spec. Gewicht: 3.681 (reducirt).

$NiAl_3$. Ber. Ni 41.13, Fe — , Al 58.07, Si — .
Gef. » 38.19, » 2.23, » 59.41, » 0.17.

Die Krystalle haben das ganze, aus dem Nickel und Aluminium stammende Eisen aufgenommen, welches das Nickel theilweise vertritt. Der Aluminiumgehalt ist etwas zu hoch, da es schwierig ist, alles überschüssige Aluminium zu entfernen, ohne dass gleichzeitig die Krystalle angegriffen werden.

Kobalt-Aluminium, Co_3Al_{13}.

Ersetzt man das Nickel durch Kobalt, verfährt aber im Uebrigen genau wie vorher, so erhält man nicht die analog zusammengesetzte Kobaltverbindung. Bei verschiedenen Versuchen wurde immer eine Verbindung von niedrigerem, aber stets gleichem Kobaltgehalt erhalten. Schon der Regulus zeigt ein gänzlich verschiedenes Aussehen. Er besteht aus unzähligen parallel verwachsenen Lamellen, welche bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure zu federförmigen Krystallaggregaten zerfallen. Aeusserlich unterscheiden sich diese Krystalle von der Nickel-Aluminium-Verbindung nur durch gröbere Structur und eine etwas dunklere, mehr bläuliche Farbe.

Spec. Gewicht: 3.492 (reducirt).

Co_3Al_{13}. Ber. Co 33.57, Fe — , Al 66.43, Si — .
Gef. » 32.10, » 1.24, » 66.29, » 0.37.

Auch hier wird das Kobalt theilweise durch Eisen vertreten.

Mangan-Aluminium, Mn_2Al_7.

Schmilzt man 1 Theil Mangan mit 6 Theilen Aluminium unter einer Kochsalzdecke ein, so erhält man einen krystallinischen Regulus, der beim Behandeln mit 2-procentiger Salzsäure zinnweisse Krystallblätter hinterlässt, welche von stärkerer Salzsäure leicht gelöst werden. Infolge des hohen Siliciumgehaltes des verwendeten (nach dem Goldschmidt'schen Verfahren dargestellten) Mangans enthalten die Krystalle neben Eisen beträchtliche Mengen von Silicium.

Zusammensetzung:

Mn = 33.89. — Fe = 1.58. — Al = 60.90. — Si = 3.63.

Nimmt man an, dass das Eisen das Mangan vertritt, so ergiebt sich ein Atomverhältniss für Mangan und Aluminium wie 1:3.49. Diesem Verhältniss entspricht die Formel Mn_2Al_7.

Platin-Aluminium, Pt_3Al_{10}.

Platin wird von schmelzendem Aluminium nur langsam gelöst. 1 Theil Platin wurde von 6 Theilen Aluminium bei zweistündigem Erhitzen auf helle Rothgluth aufgenommen. Beim Behandeln des Regulus mit 2-procentiger Salzsäure blieben derbe bronceglänzende Krystalle von undeutlicher Structur zurück, aus denen stärkere Salzsäure fast alles Aluminium herauslöste.

Spec. Gewicht: 6.688 (reducirt).

Pt_3Al_{10}. Ber. Pt 68.32, Al 31.68.
Gef. » 68.25, » 31.75.

Freiberg i. S., den 25. Juli 1901.

Chem. Laboratorium der kgl. Bergakademie.

---

419. O. Brunck: Die Krystallform der Tellursäure.

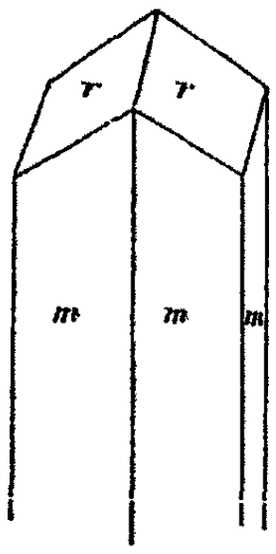
(Eingegangen am 26. Juli 1901.)

Zufolge der Untersuchungen von Oppenheim, Hauve, Retgers und Anderen wurde seither angenommen, dass die wasserhaltige Tellursäure, $H_2TeO_4 . 2H_2O$ oder richtiger wohl H_6TeO_6, in ihrer stabilen Form nach dem monoklinen System krystallisire. Staudenmaier[1]), dem wir ein höchst elegantes Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung verdanken, theilte mit, dass die Form der Krystalle nach

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 10, 189 [1895].

Muthmann vermuthlich trigonal sei. Diese Vermuthung wird durch eine kürzlich erschienene vorläufige Mittheilung von A. Gutbier[1]) bestätigt, worin dieser erklärt, dass die Tellursäure nicht nach dem monoklinen, sondern dem hexagonal-rhomboïdischen System krystallisire. Nachdem nun im letzten Hefte dieser Berichte auch Mylius eine Arbeit über die Tellursäure veröffentlicht hat, in welcher allerdings die Frage nach der Krystallform derselben offen gelassen wird, halte ich es für an der Zeit, das Ergebniss einer krystallographischen Untersuchung mitzutheilen, welche bereits vor nahezu 4 Jahren der inzwischen verstorbene Hr. Geh. Bergrath A. Weisbach auf meinen Wunsch unternahm. Von einer Publication wurde damals abgesehen, weil Staudenmaier (l. c.) eine Untersuchung Muthmann's über diesen Gegenstand in Aussicht gestellt hatte.

Die Tellursäure war nach dem Verfahren von Staudenmaier dargestellt und nach vielmaligem Umkrystallisiren aus Wasser in Form grosser, gut ausgebildeter Krystalle erhalten worden. Weisbach theilte über dieselben Folgendes mit:



Weisse Krystalle von lang prismatischem Habitus.

Krystallform: hexagonal.

Combination eines stumpfen Rhomboëders (r) mit Deuteroprisma (m).

$m : m = 119^0 50'$ (rund 120^0).

r : r (Polkante des Rhomboëders) $130^0 3'$ (rund 130^0).

Mit dem Mikroskop zwischen gekreuzten Polarisatoren wurde festgestellt, dass eine Auslöschungsrichtung (optische Elasticitätsaxe) parallel Kante mm orientirt ist. Also erscheint monokliues System ausgeschlossen.

Dieses Ergebniss bestätigt demnach die Angabe von Gutbier vollständig.

Freiberg i/S., 25. Juli 1901.

[1]) Diese Berichte 34, 2114 [1901].

420. M. Jaffe: Ueber den nach Pyramidongebrauch im Harn auftretenden rothen Farbstoff.

(Eingegangen am 22. Juli 1901.)

Das Pyramidon (Dimethylamidoantipyrin), durch die Empfehlung Filehne's in die Therapie eingeführt, wird in neuerer Zeit als fieber- und schmerz-linderndes Mittel mit besonderer Vorliebe angewendet und gehört sicher zu den wirksamsten Arzeneisubstanzen aus der Reihe der Pyrazolderivate. Von verschiedenen Seiten wurde darauf aufmerksam gemacht, dass der Harn nach dem Gebrauch dieses Mittels eigenthümlich roth gefärbt ist; K. Gregor[1]), der die Erscheinung bei Kindern wie bei Erwachsenen fast regelmässig eintreten sah, hat bereits gefunden, dass der rothe Farbstoff dem Urin durch Essigester entzogen werden kann.

Die Untersuchung eines Harnes, der mir aus der hiesigen medicinischen Klinik zur Verfügung gestellt wurde, gab mir Veranlassung, mich näher mit dem Farbstoffe zu beschäftigen; der Harn, welcher von einer Patientin stammte, die Pyramidon erhielt, zeigte bei neutraler oder schwach alkalischer Reaction eine hell purpurrothe, an Hämatoporphyrin erinnernde Farbe und ein Sediment, welches aus zierlichen rothgefärbten Nadeln bestand; durch Schütteln mit Aether, Chloroform, am besten mit Essigester ging der Farbstoff, besonders nach dem Ansäuern des Urins, in Lösung und wurde nach Verdunsten des Lösungsmittels und Zusatz eines Tropfens Wassers zu dem Rückstand in netzförmig verzweigten, feinen Nadeln wieder gewonnen. Die Farbe der neutralen oder schwach sauren Lösung ist je nach der Concentration roth, rothgelb oder gelb und geht auf Zusatz von verdünntem Ammoniak in ein prachtvolles Purpurroth über.

Um das erforderliche Material für eine eingehendere Untersuchung zu gewinnen, habe ich Hunde längere Zeit mit grossen Dosen (3—5 g pro Tag) Pyramidon gefüttert, die von den Thieren sehr gut vertragen wurden. Es stellte sich dabei heraus, dass der frisch entleerte Harn, obgleich er intensiv roth oder rothbraun gefärbt war, den charakteristischen Farbstoff nicht oder jedenfalls nur ausnahmsweise und dann nur in sehr geringer Menge präformirt enthielt. Er bildete sich vielmehr erst allmählich beim Stehen an der Luft, nachdem der Harn mit Salzsäure angesäuert war.

Hieraus geht hervor, dass er im Harn der Hunde in einer Vorstufe ist. Diese wird durch den atmosphärischen Sauerstoff zu dem Farbstoff oxydirt, welcher durch die intensive Purpurfarbe der ammoniakalischen Lösung noch in den geringsten Spuren nachgewiesen werden kann. Zur Isolirung des rothgefärbten Körpers habe ich mich anfangs sehr

[1]) Therapeut. Monatsh. 1900.

umständlicher Methoden bedient; schliesslich führte folgendes einfache Verfahren zum Ziele: Der frisch entleerte Urin wurde jedesmal mit Salzsäure angesäuert und in weiten offenen Gefässen sich selbst überlassen. Der Farbstoff scheidet sich dabei allmählich in rothen Flocken aus, die nach ca. 24 Stdn. keine weitere Vermehrung zeigen und nur sehr langsam sich absetzen.

Aus grösseren Harnquantitäten gesammelt, filtrirt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet erhält man den Farbstoff als rothe Masse, vermengt mit anderen Stoffen, welche sich aus dem angesäuerten Hundeharn ausscheiden, vor allem Kynurensäure und Schwefel. Um ihn von diesen Verunreinigungen zu befreien, verfuhr ich folgendermaassen: Das Rohproduct wurde mit verdünntem Ammoniak übergossen und wiederholt mit Essigester geschüttelt, so lange dieser sich noch roth färbte. Der Farbstoff geht als Ammoniakverbindung mit Purpurfarbe in den Essigester über, wird aber beim Abdestilliren des Lösungsmittels ammoniakfrei in prachtvollen, rothen Nadeln erhalten. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Essigester oder Eisessig gelingt es leicht, ihn völlig rein zu gewinnen. Die Ausbeute an dem reinen Product ist eine geringe; sie beträgt nicht mehr als 1—$1^1/_2$ pCt. des verfütterten Pyramidons.

Zieht man die unvermeidlichen Verluste bei der Darstellung und die immerhin beachtenswerthen Reste in Betracht, welche in den salzsauren Filtraten gelöst bleiben und auf deren Gewinnung verzichtet wird, so kann vielleicht die gesammte Ausbeute auf 3 pCt. des Pyramidons geschätzt werden.

Die Eigenschaften der reinen Substanz sind folgende: Sie ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in Alkohol, selbst in heissem sehr schwer löslich, leichter löslich in Essigester, Chloroform, Benzol, Aceton und Eisessig.

In verdünntem Ammoniak und Alkalien löst sie sich leicht mit Purpurfarbe. Durch reducirende Mittel, wie Schwefelammonium, Eisessig und Zinkstaub etc., wird sie sehr leicht entfärbt; doch geht die entstandene Leukoverbindung an der Luft sehr bald wieder in den Farbstoff über. Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 184° (uncorr.).

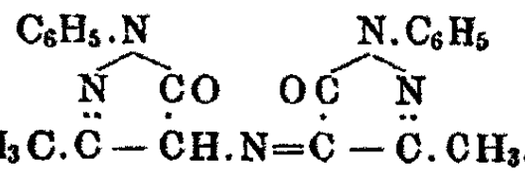
Die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche gut mit der Formel $C_{20}H_{17}N_5O_2$ übereinstimmen. Diese Formel wird auch durch die Molekulargewichts-Bestimmung (nach der kryoskopischen Methode: Lösung in Phenol) bestätigt:

0.1821 g Sbst.: 0.4446 g CO_2, 0.0756 g H_2O. — 0.1811 g Sbst.: 20.4 ccm N (11°, 757 mm). — 0.1640 g Sbst.: 0.4012 g CO_2, 0.0688 g H_2O. — 0.1615 g Sbst.: 26.2 ccm N (13°, 763 mm). — 0.1801 g Sbst.: 0.4412 g CO_2, 0.0761 g H_2O. — 0.1803 g Sbst.: 0.4421 g CO_2, 0.0787 g H_2O. — 0.1691 g Sbst.: 27.4 ccm N (10.4°, 752 mm). — 0.1821 g Sbst.: 30.2 ccm N (19°, 766 mm). — 0.1832 g Sbst.: 0.4542 g CO_2, 0.0756 g H_2O.

$C_{20}H_{17}O_2N_5$. Ber. C 66.9, H 4.7, N 19.5.
Gef. C 66.58, 66.72, 66.81, 66.8, 67.6.
» H 4.61, 4.66, 4.69, 4.84, 4.58.
» N 19.28, 19.24, 19.2, 19.22.

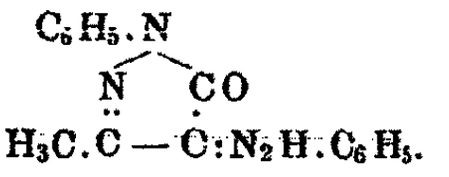
Molekulargewicht. Ber. 359. Gef. 383, 383.

In den Ann. d. Chem. Bd. 238 hat L. Knorr ein complicirtes Pyrazolderivat beschrieben, eine rothgefärbte Verbindung, die er Rubazonsäure nennt und als Purpursäure der Pyrazolreihe bezeichnet. Sie entsteht, abgesehen von anderen Darstellungsmethoden, mit besonderer Leichtigkeit bei der Oxydation des Phenylmethylamidopyrazolons, hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{17}N_5O_2$ und schmilzt bei 181°. Ihre Constitution ist die folgende:



Mit der Rubazonsäure stimmt der rothe Pyramidonfarbstoff in der elementaren Zusammensetzung und allen beschriebenen Eigenschaften (die geringe Abweichung des Schmelzpunktes ist wohl belanglos) so vollkommen überein, dass die Annahme der Identität beider Verbindungen von vornherein berechtigt erschien. Ueber jeden Zweifel wird dieselbe erhoben durch die Uebereinstimmung in folgenden, von Knorr angegebenen Reactionen:

1. Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Rubazonsäure und Phenylhydrazin entsteht ein bei 155° schmelzendes, in goldgelben Nadeln krystallisirendes Derivat von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_4O$ (Phenylhydrazinphenylmethyl-Ketopyrazolon:

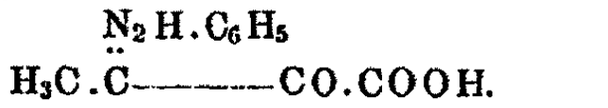


Ich erhielt dieselbe Verbindung bei gleicher Behandlung des Pyramidonfarbstoffes als orangefarbenes Krystallpulver vom Schmp. 155°.

0.1500 g Sbst.: 25.9 ccm N (18°, 757 mm).

Ber. N 20.11. Gef. N 19.86.

2. Die Rubazonsäure wird beim Kochen der alkalischen Lösung zerlegt; die violette Farbe der Letzteren schlägt dabei in Gelb um. Durch Aufnahme von Wasser entsteht bei der Spaltung Phenylmethylamidopyrazolon und das Kaliumsalz der Phenylhydrazinacetylglyoxylsäure,



Letztere wird der mit Schwefelsäure angesäuerten alkalischen Lösung durch Aether entzogen und bleibt beim Verdunsten desselben als gelbe harzige Masse zurück, welche, in Eisessig gelöst und in eine

wässrige Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin gegossen, sofort in eine, in gelben Nädelchen krystallisirende Phenylhydrazin-Verbindung vom Schmp. 212° und der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_4O_2$ übergeht (Diphenylhydrazinacetylglyoxylsäure).

Die saure, von der Phenylhydrazinacetylglyoxylsäure befreite Lösung, welche das Phenylmethylamidopyrazolon enthält, lässt beim Stehen durch Oxydation des Letzteren an der Luft allmählich wieder Rubazonsäure fallen.

Der von mir aus dem Harn isolirte Farbstoff zeigte beim Kochen der alkalischen Lösung in allen Einzelheiten die von Knorr beschriebene Erscheinung. Die bei der Spaltung entstandene Phenylhydrazinacetylglyoxylsäure wurde in das Phenylhydrazinderivat verwandelt, welches den richtigen Schmp. (212°) zeigte. Von einer Analyse desselben glaubte ich Abstand nehmen zu dürfen.

Die Rubazonsäure wird nach Pyramidongebrauch, wie bereits erwähnt, im Hundeharn nicht als solche, sondern in einer Vorstufe ausgeschieden, welche nach dem Ansäuern durch Oxydation an der Luft in den Farbstoff übergeht. Welcher Art diese Vorstufe ist, vermag ich mit Sicherheit noch nicht zu sagen. Man könnte, nach Analogie des Verhaltens anderer Farbstoffe im thierischen Organismus an die Leukoverbindung der Rubazonsäure denken, doch würde dieses leicht entstehende Reductionsproduct (s. o.) nach meinen Beobachtungen wahrscheinlich viel schneller als es im Harn der Fall ist und sowohl in saurer als in alkalischer Lösung oxydirt werden. Das langsame und allmählich fortschreitende Auftreten des Farbstoffes in dem angesäuerten Urin erinnert vielmehr an die Art wie die Rubazonsäure in einer sauren Lösung des Phenylmethylamidopyrazolons (s. o.) an der Luft sich bildet, und es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, dass letztere Verbindung in dem frisch entleerten Urin enthalten ist. In dem von mir untersuchten menschlichen Urin war die Rubazonsäure präformirt; ob sie beim Menschen regelmässig oder nur ausnahmsweise als solche zur Ausscheidung gelangt, muss durch weitere Untersuchungen festgestellt werden. Aus der Bildung der Rubazonsäure resp. ihrer Vorstufe geht hervor, dass das Pyramidon im thierischen Organismus, wenn auch nur zu einem geringen Bruchtheil, entmethylirt wird derart, dass ihm die drei an den beiden Stickstoffatomen befindlichen Methylgruppen entzogen werden, während die mit Kohlenstoff verbundene intact bleibt. Bei der Verschmelzung der Pyramidonmoleküle zu Rubazonsäure findet überdies eine Abspaltung von Ammoniak statt.

Mit der Untersuchung der anderweitigen, in grösseren Mengen gebildeten Stoffwechselproducte des Pyramidons bin ich zur Zeit noch

beschäftigt und werde darüber später berichten. Es sei erwähnt, dass sich unter denselben eine gepaarte Glucuronsäure befindet, welche möglicherweise der von Lawrow nach Antipyrinfütterung beobachteten Oxyantipyringlucuronsäure analog zusammengesetzt ist.

Königsberg i/Pr., Universitäts-Labor. für medicin. Chemie.

421. O. Brück: Zur Constitution der Dibromphtalsäure.

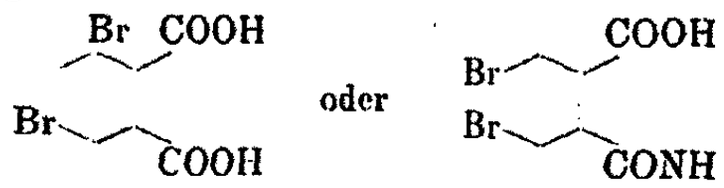
(Eingegangen am 30. Juli 1901.)

Nach dem D. R.-P. 50177, Kl. 22. 1889 ist von Juvalta aus Phtalsäureanhydrid und Brom bei Gegenwart von 50—60-procentiger rauchender Schwefelsäure eine Dibromphtalsäure erhalten worden, die identisch ist mit der von Blümlein[1]) beschriebenen, durch Oxydation des Pentabrom-α-naphtols mit verdünnter Salpetersäure dargestellten. Das nach dem Juvalta'schen Patent erhaltene Product bildet, aus Wasser krystallisirt, lange, schöne Nadeln oder seideglänzende Blättchen und schmilzt zwischen 200—210°, indem es in das Anhydrid übergeht. Der Schmelzpunkt des Letzteren liegt, wie ich gefunden habe, bei 213—215°. Juvalta und Blümlein (l. c.) gaben denselben zu 208° an. Der Schmelzpunkt der Säure liegt nach Juvalta bei 200°, nach Blümlein bei 206°.

0.1718 g Sbst.: 0.2007 g AgBr.

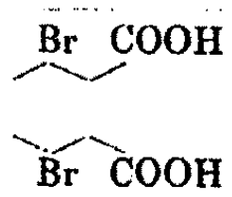
$C_8H_4O_4Br_2$. Ber. Br 49.36. Gef. Br 49.70.

Für gewisse Zwecke war es mir erwünscht, die Stellung der Bromatome in der Juvalta-Blümlein'schen Dibromphtalsäure genauer kennen zu lernen. Im Handbuch von Beilstein, Bd. II, S. 1820, ist dieselbe als *m*-Säure mit einem Fragezeichen angegeben, ohne dass in der Literatur ein Beweis dieser Annahme vorhanden wäre. Die Bezeichnung *m*-Säure ist überdies ohne nähere Erklärung nicht eindeutig, weil damit die Form



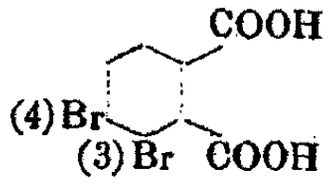
gemeint sein kann.

Von den verschiedenen Constitutionsmöglichkeiten ist von vornherein die Form

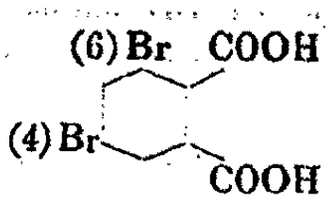


[1]) Blümlein, diese Berichte 17, 2485 [1884].

ausgeschlossen, denn sie kommt, wie Guareschi[1]) bewiesen hat, seiner 3.6-Dibromphtalsäure zu. Das Verhalten der Blümlein-Juvalta-schen Dibromphtalsäure bei der Esterificirung liess ferner mit grosser Wahrscheinlichkeit die Verbindungen

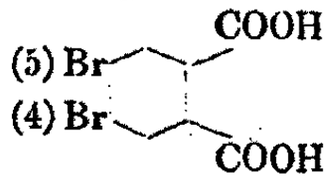


und

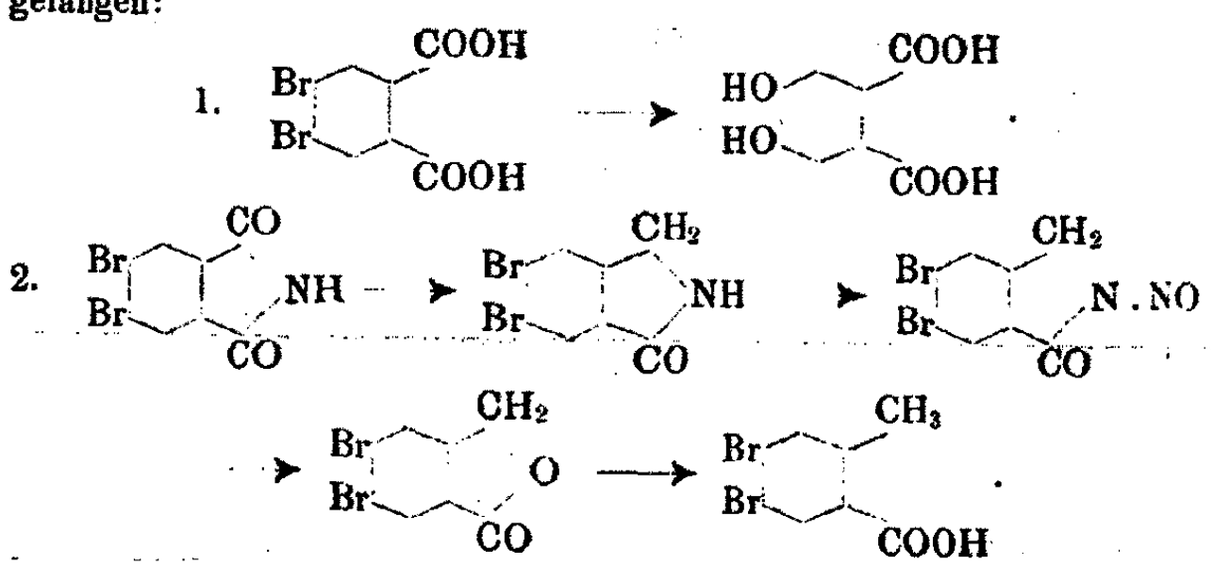


ausscheiden. Wie ich gefunden habe, entsteht nämlich aus Dibromphtal-säure durch Alkohol und Salzsäuregas ein neutraler Ester, der iden-tisch ist mit dem über das Silbersalz und Jodmethyl dargestellten. Unter den gewählten Versuchsbedingungen lässt aber das Victor Meyer'sche Estergesetz, bei Annahme einer 3.4- bezw. 4.6-Säure die Bildung eines neutralen Esters nicht zu. Gegen die 3.4-Stellung spricht überdies noch der Umstand, dass beim Verseifen des neutralen Aethylesters mit 1 Mol.-Gew. alkoholischen Kalis ein saurer Ester entsteht, welcher identisch ist mit dem aus dem Dibromphtalsäureanhydrid und abso-lutem Alkohol dargestellten. Entsprechend den von Wegscheider[2]) bei der Hemipinsäure gemachten Erfahrungen war hierbei die Bildung eines isomeren sauren Esters zu erwarten.

Auf Grund dieser Feststellungen war daher die Wahrscheinlich-keit sehr gross, dass in der Blümlein-Juvalta'schen Dibrom-phtalsäure die einzige, noch mögliche 4.5-Dibromphtalsäure



vorläge. In der That ist es mir gelungen, einerseits durch die Kali-schmelze zu der 4.5-Dioxyphtalsäure, der sog. Normetahemipinsäure, andererseits über das Dibromphtalimid, Dibromphtalimidin, Nitroso-dibromphtalimidin und Dibromphtalid zu der 4.5-Dibromtoluylsäure zu gelangen:



[1]) Guareschi, Ann. d. Chem. 222, 274.
[2]) Wegscheider, Monatsh. für Chem. 16, 75—152.

Durch diese beiden Beweise ist die Constitution der Juvalta-Blümlein'schen Dibromphtalsäure einwandfrei als einer 4.5-Dibrom-*o*-phtalsäure erwiesen, die man mit Rücksicht darauf, dass sich in derselben je ein Bromatom in *m*-Stellung zu je einem Carboxyl befindet, auch als *meta*- oder symmetrische Dibromphtalsäure bezeichnen kann.

Ester der Dibromphtalsäure.

4.5-Dibromphtalsäuredimethylester wurde durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodmethyl und nach Victor Meyer durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure bei 0° dargestellt. Er krystallisirt aus Methylalkohol in schönen, farblosen Nadeln, die bei 81—83° schmelzen, und ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwer löslich dagegen in niedrig siedendem Ligroïn.

0.1537 g Sbst. (Ester aus dem Ag-Salz + CH_3J): 0.1657 g AgBr. — 0.1657 g Sbst. (Ester aus $CH_3.OH$ + HCl): 0.1795 g AgBr. — 0.1657 g Sbst.: 0.2037 g CO_2, 0.0405 g H_2O.

$C_{10}H_8O_4Br_2$. Ber. C 34.09, H 2.27, Br 45.45.
Gef. » 33.75, » 2.71, » 45.86, 45.55.

4.5-Dibromphtalsäurediäthylester, wie der vorhergehende Ester mit absolutem Aethylalkohol und Salzsäuregas erhalten, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, durchsichtigen Nadeln vom Schmp. 63—65° und ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

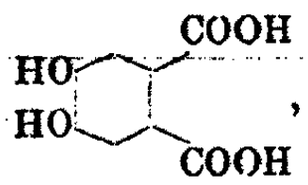
0.1667 g Sbst.: 0.1660 g AgBr.

$C_{12}H_{12}O_4Br_2$. Ber. Br 42.10. Gef. Br 42.35.

4.5-Dibromphtalsäuremonoäthylester, durch Erhitzen des Dibromphtalsäureanhydrids mit absolutem Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser erhalten. Bei zu langem Erhitzen bildet sich in steigendem Maasse neutraler Ester. Schöne, lange Nadeln, die bei 147—149° schmelzen. Mit Ausnahme von Ligroïn leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, wenig löslich in Wasser.

0.1566 g Sbst.: 0.1692 g AgBr. — 0.1601 g Sbst. (in verdünnter alkoholischer Lösung): 4.53 ccm $^1/_{10}$-*n*.-KOH.

$C_{10}H_8O_4Br_2$. Ber. Br 45.45, $^1/_{10}$-*n*.-KOH 4.53.
Gef. » 45.91, » 4.53.

4.5-Dioxyphtalsäure,  , wird aus der Dibromphtalsäure durch Schmelzen mit Kali und wenig Wasser erhalten. Die Schmelze wird in möglichst wenig Wasser gelöst und nach dem Ansäuern, da die Dioxyphtalsäure sich schwer

ausäthern lässt, zunächst eine genügende Menge Alkohol hinzugefügt, um das Chlorkalium auszufällen, der Alkohol aus dem Filtrat abdestillirt und der Rückstand mit absolutem Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein dickflüssiger brauner Syrup, welcher behufs Reinigung in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, mit Thierkohle gekocht und eingedampft wurde. Nach dem Erkalten und Stehenlassen im Exsiccator erfolgte die Ausscheidung von glänzenden, spröden Krystallen, welche zur Analyse noch mehrere Male umkrystallisirt wurden.

0.1470 g Sbst.: 0.2413 g CO_2, 0.0503 g H_2O. — 0.2209 g Sbst. (im Vacuum ca. 40 Stdn. auf 100° erhitzt): 0.0189 g H_2O.

$C_8H_6O_5 + H_2O$. Ber. C 44.44, H 3.67, H_2O 8.33.
Gef. » 44.76, » 3.80, » 8.55.

Durch Erhitzen der krystallwasserhaltigen Säure auf 150° geht dieselbe in das Anhydrid über.

0.1415 g Sbst.: 0.2779 g CO_2, 0.0308 g H_2O.

$C_8H_4O_5$. Ber. C 53.33, H 2.22.
Gef. » 53.56, » 2.41.

Auf Grund der Analyse lag eine Dioxyphtalsäure vor. Die Eigenschaften zeigen, dass dieselbe identisch ist mit der von Rossin[1]) und Freund[2]) erhaltenen 4.5-Dioxyphtalsäure. Eine geringe Abweichung beobachtete ich nur darin, dass beim Erhitzen die krystallwasserhaltige Säure nicht, wie Rossin und Freund angeben, ohne zu schmelzen in das Anhydrid übergeht, sondern bei 175° unter Anhydridbildung schmilzt. Das Letztere zeigt, weiter erhitzt, den Schmp. 243°. Durch Erhitzen der krystallwasserhaltigen Säure auf 154° oder Sublimation derselben im Vacuum erhaltenes Dibromphtalsäureanhydrid schmilzt, wie ich gefunden habe, bei 250—252°, nach Rossin und Freund bei 247.5° bezw. 248°.

Die Identität bestätigte ferner zweifellos der krystallographische Vergleich der von mir erhaltenen Verbindung, welche Hr. Privatdocent Dr. Fock zu messen die grosse Güte hatte, mit den Angaben von Rossin und Freund. Hrn. Dr. Fock's Mittheilung gebe ich hier im Auszuge wieder:

»Krystallsystem: rhombisch.

Beobachtete Formen: $c = \{001\}\ 0P$; $p = \{111\}\ P$; $a = \{100\}\ \infty\breve{P}\infty$;
und $b = \{010\}\ \infty\breve{P}\infty$.

Die Krystalle sind tafelförmig nach dem Pinakoïd $c\{001\}$ und bis zu etwa 1 mm lang bezw. breit und $^1/_4$ mm dick. Von den angegebenen Formen treten $a\{100\}$ und $b\{010\}$ nur untergeordnet auf.

[1]) Rossin, Monatsh. f. Chem. 12, 493.
[2]) Freund, Ann. d. Chem. 271, 385.

	Beobachtet:	Berechnet:
p:p = (111):(11$\bar{1}$)	= 52°40′	52°10′
p:p = (111):(1$\bar{1}$1)	= 59°56′	59°40′
p:p = (111):($\bar{1}$11)	= 96°34′	96°48′

Die berechneten Werthe wurden aus dem von V. v. Lang[1]) gegebenen Axenverhältniss 1:0.8837:0.5879 hergeleitet.

An der Identität der Präparate ist somit nicht zu zweifeln und zwar umso weniger, als auch hinsichtlich der auftretenden Formen und der Spaltbarkeit nach b {010} völlige Uebereinstimmung besteht.«

Ueberführung der Dibromphtalsäure in 4.5-Dibromtoluylsäure.

4.5-Dibromphtalimid.

Diese Verbindung kann entweder durch Erhitzen des Ammoniumsalzes des Dibromphtalsäuremonoäthylesters oder durch Einleiten von Ammoniakgas in geschmolzenes Dibromphtalsäureanhydrid erhalten werden. Das Dibromphtalimid löst sich in der Hitze ziemlich leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in feinen, weissen Nadeln, welche bei 242—244° schmelzen. Es ist in Benzol und Aether ziemlich schwer löslich, noch schwerer in Chloroform und unlöslich in Ligroïn.

Auffallend ist die ungemein leichte Zersetzlichkeit des Imids durch Kali. Mit einer 10-procentigen Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt, erfolgt unter Lösung alsbald eine Abspaltung von Ammoniak, wobei das Imid glatt in Dibromphtalsäure übergeht. Aus diesem Grunde konnte ich aus demselben die zugehörige Anthranilsäure bisher nicht gewinnen.

0.1509 g Sbst.: 0.1875 g AgBr. — 0.1848 g Sbst.: 0.2102 g CO_2, 0.0269 g H_2O. — 0.2365 g Sbst.: 9 ccm N (15°, 768 mm).

$C_8H_3O_2NBr_2$. Ber. C 31.47, H 0.98, N 4.59, Br 52.45.
Gef. » 31.02, » 1.61, » 4.50, » 52.81.

4.5-Dibromphtalimidin.

Diese Verbindung wurde nach Gräbe's[2]) Verfahren durch Erhitzen einer möglichst concentrirten alkoholischen Lösung des Dibromphtalimids mit Zinn und concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.19) bis zur völligen Lösung des Ersteren dargestellt. Die heisse Lösung wird erkalten gelassen, wobei das Dibromphtalimidin in glänzenden, gelblich grünen Nadeln sich ausscheidet, die nach dem Kochen mit Ammoniak zur Bindung der hartnäckig anhaftenden Salzsäure und nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein sind. Das Product bildet dann weisse, glänzende Nadeln von grünlichem Schimmer, die bei 279—280° zu einer rothen trüben Flüssigkeit schmelzen.

[1]) Monatsh. f. Chem. 12, 495.
[2]) Gräbe, diese Berichte 17, 2598 [1884]; Ann. d. Chem. 247, 290.

Das Dibromphtalimidin hat nicht mehr wie das Phtalimidin (l. c.) und Dichlorphtalimidin [1]) basischen Charakter; es löst sich in concentrirter Salzsäure nur sehr schwer und in geringen Mengen und bildet keine Doppelverbindungen mehr. Infolge der ungemein schweren Löslichkeit in Salzsäure ist das Nitrosoderivat, dessen Darstellung auf einem anderen als dem sonst üblichen Weg gelang, kein geeignetes Mittel zur Reindarstellung der Verbindung. Das Imidin ist in Alkohol in der Hitze ziemlich, in der Kälte sehr schwer löslich und ganz unlöslich in Aether, wodurch es von etwa unverändertem Imid getrennt werden kann.

0.1612 g Sbst.: 0.2103 g Ag Br. — 0.1678 g Sbst.: 0.2032 g CO_2, 0.0294 g H_2O. — 0.2036 g Sbst.: 8.6 ccm N (19°, 765 mm).

$C_8H_5ONBr_2$. Ber. C 32.98, H 1.71, N 4.81, Br 54.98.
Gef. » 33.02, » 1.94, » 4.88, » 55.45.

Nitroso-4.5-dibromphtalimidin.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde folgende Methode benutzt: Aeusserst fein gepulvertes Dibromphtalimidin wird in concentrirter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade klar gelöst und ein grosser Ueberschuss von gleichfalls sehr fein gepulvertem Natriumnitrit allmählich hinzugefügt, welches sich unter Bildung von Bisulfat ohne sichtbare Entwickelung von salpetriger Säure löst. Unter starker Eiskühlung wird hierauf nach und nach unter Umschütteln Wasser zugesetzt, wodurch sich salpetrige Säure entwickelt und bei einer bestimmten Concentration ein weisser Niederschlag ausfällt. Durch weiteren Wasserzusatz nimmt derselbe eine grüne, später hellgelbe Farbe an, welche nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser sich nicht ändert.

Anscheinend wird demnach nicht das in Lösung befindliche, sondern das durch Wasser ausgeschiedene Dibromphtalimidin nitrosirt, welches in sehr feiner Vertheilung vorhanden und daher reactionsfähig sein mag.

Das so erhaltene Nitrosodibromphtalimidin zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction und lässt sich aus Alkohol in schönen gelben Nadeln unzersetzt krystallisiren, welche bei 183—185° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen. Es zeigt die Eigenschaften der Nitrosoimidine.

0.1158 g Sbst.: 0.1363 g Ag Br. — 0.1662 g Sbst.: 0.1859 g CO_2, 0.0220 g H_2O. — 0.1657 g Sbst.: 11.6 ccm N (22°, 762.5 mm).

$C_8H_4O_2N_2Br_2$. Ber. C 30.00, H 1.25, N 8.75, Br 50.00.
Gef. » 30.50, » 1.47, » 7.96, » 50.08.

[1]) Le Royer, Inaug.-Dissert., Genf 1886, S. 33.

4.5-Dibromphtalid.

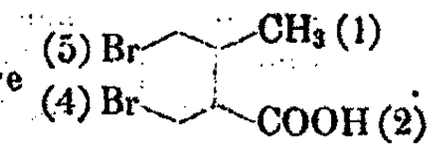
Zur Darstellung dieser Verbindung wird das Nitrosodibromphtalimidin noch feucht in eine Porzellanschale gebracht und mit heisser verdünnter Natronlauge erwärmt, wobei sich dasselbe unter lebhafter Stickstoffentwickelung zu oxymethylbenzoësaurem Natrium löst. Zu der grünen oder manchmal gelb gefärbten, alkalischen Lösung wird in der Hitze verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzugefügt, wodurch ein grauweisser Niederschlag, das Dibromphtalid, sich ausscheidet, der sich rasch zu Boden setzt. Die Reinigung desselben geschieht entweder durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder besonders gut durch Sublimation im Riiber'schen[1]) Sublimationsapparat. Es sublimirt hierbei die Substanz nahezu quantitativ zwischen 140—200° in rein weissen, ausgebildeten Krystallen, welche analysenrein sind und bei 225—227° schmelzen.

Das Dibromphtalid löst sich in der Hitze ziemlich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, sehr schwer in Aether und hochsiedendem heissem Ligroïn.

0.1250 g Sbst.: 0.1610 g AgBr. — 0.1690 g Sbst.: 0.2050 g CO_2 0.0238 g H_2O. — 0.1694 g Sbst.: 0.2052 g CO_2, 0.0237 g H_2O.

$C_8H_4O_2Br_2$. Ber. C 32.87, H 1.36, Br 54.79.
Gef. » 33.08, 33.03, » 1.56, 1.55, » 54.80.

4.5-Dibromtoluylsäure



Zur Darstellung dieser Säure wurde das Dibromphtalid in möglichst wenig Eisessig gelöst und mit einem Ueberschuss von gelbem Phosphor und concentrirter Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.96) bis zum Verschwinden des Ersteren erhitzt. Die Lösung wird heiss filtrirt und durch Zusatz von Wasser ein in Nadeln krystallisirendes Product erhalten. Dasselbe wurde in der Kälte mit einer Lösung von Natriumbicarbonat fein verrieben, vom Ungelösten filtrirt und zu dem Filtrat verdünnte Salzsäure hinzugefügt. Es schied sich ein weisser Körper aus, welcher aus Alkohol und Wasser in schönen Nadeln, die bei 210° schmolzen, erhalten und durch den Schmelzpunkt wie die Analyse mit der 4.5-Dibromtoluylsäure von Claus und Beck[2]) identificirt wurde.

0.1515 g Sbst.: 0.1942 g AgBr. — 0.1691 g Sbst.: 0.2021 g CO_2, 0.0336 g H_2O.

$C_8H_6O_2Br_2$. Ber. C 32.65, H 2.04, Br 54.42.
Gef. » 32.59, » 2.20, » 54.52.

Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.

[1]) Riiber, diese Berichte 33, 1655 [1900].

[2]) Claus und Beck, Ann. d. Chem. 269, 213 und Beck, Inaug-Dissert., Freiburg i/Breisgau 1890.

422. C. Paal: Ueber die Einwirkung von Amidosulfonsäure auf *p*-Chloranilin.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 31. Juli 1901.)

Amidosulfonsäure wirkt auf primäre organische Amine und Hydrazine nach Versuchen, die in Gemeinschaft mit F. Kretschmer[1]), H. Jänicke[2]) und L. Lowitsch[3]) schon vor mehreren Jahren von mir ausgeführt wurden, unter Bildung sulfaminsaurer Ammoniumsalze ein:

$$R.NH_2 + NH_2.SO_3H = R.NH.SO_3.NH_4.$$

Die Reaction vollzieht sich erst bei Temperaturen über 100°. Liegt der Siedepunkt der betreffenden Base genügend hoch, wie beispielsweise bei den aromatischen Aminen, so geschieht die Darstellung der sulfaminsauren Salze durch kurzes Erhitzen der Amidosulfonsäure mit einem Ueberschuss der Base bis zu deren Siedepunkt. Niedriger siedende Amine, wie *i*-Amylamin und Benzylamin (l. c.), die erst bei einer über ihrem Siedepunkt liegenden Temperatur mit der Säure reagiren, müssen daher mit dieser zusammen in geschlossenen Gefässen erhitzt werden, wobei regelmässig aus dem intermediär entstehenden sulfaminsauren Ammoniumsalz infolge Verdrängung des Ammoniaks durch die im Ueberschuss vorhandene, starke, organische Base das sulfaminsaure Salz der Letzteren entsteht. So liefern Amidosulfonsäure und *i*-Amylamin *i*-amylsulfaminsaures *i*-Amylamin (l. c.). Während im Allgemeinen die Amine bei vorsichtigem Erhitzen mit Amidosulfonsäure recht befriedigende Ausbeuten an sulfaminsaurem Salz ergaben, zeigte sich, dass die Bildung dieser Salze bei Anwendung hochsiedender Basen, besonders wenn längere Zeit zum Sieden erhitzt wurde, mehr und mehr zurücktritt zu Gunsten von Nebenproducten, die unter bestimmten Versuchsbedingungen sogar zum Hauptproduct der Reaction werden können. Die ersten diesbezüglichen Beobachtungen machte ich schon vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit A. Ruppert[4]), als wir das Verhalten von Amidosulfonsäure gegen *p*-Chloranilin untersuchten.

Wir fanden, dass bei vorsichtigem Erhitzen der Componenten überwiegend *p*-chlorphenylsulfaminsaures Ammonium, $Cl.C_6H_4.NH.SO_3.NH_4$, entstand, während bei längerem Sieden des Gemisches die Menge dieses Salzes stetig abnahm und an seine Stelle ein isomeres Product trat, das sich als das Ammoniumsalz einer *p*-Chloranilinsulfosäure erwies.

---

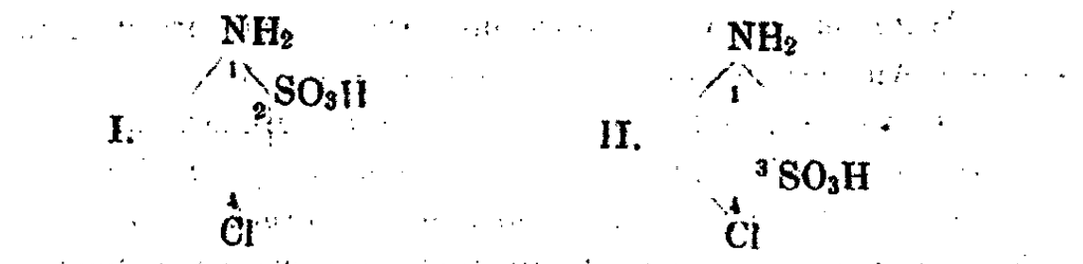
[1]) Diese Berichte 27, 1241 [1894]. [2]) Diese Berichte 28, 3160 [1895].

[3]) Diese Berichte 30, 869 [1897].

[4]) Zur Kenntniss der Sulfaminsäuren und Sulfnitrosaminsäuren der aromatischen Reihe. Inauguraldissertation, Erlangen 1896.

In Gemeinschaft mit J. Cassel[1]) wurde dieser Isomerisationsprocess näher untersucht und die Versuchsbedingungen dahin abgeändert, dass nicht mehr ein Ueberschuss der Base auf die Amidosulfonsäure zur Einwirkung kam, sondern dass reines amidosulfonsaures *p*-Chloranilin für sich auf verschieden hohe Temperaturen erhitzt wurde. Wird dieses Salz, dessen Schmp. bei 160° liegt, auf Temperaturen bis 150° erwärmt, so bleibt es unverändert. Erhitzt man auf die Schmelztemperatur, so verflüssigt es sich, um gleich darauf wieder zu erstarren.

Die Reactionsmasse enthält hauptsächlich *p*-chlorphenylsulfaminsaures Ammonium und *p*-chlorphenylsulfaminsaures *p*-Chloranilin, neben saurem Ammoniumsulfat und schwefelsaurem *p*-Chloranilin, die ihre Entstehung einer Nebenreaction verdanken; auch entweicht etwas Ammoniakgas. Erhitzt man höher — bis 180° — so nimmt die Menge der sulfaminsauren Salze ab; an deren Stelle treten diejenigen einer *p*-Chloranilinsulfosäure. Bei 230—250° werden diese Salze, neben den schon erwähnten Producten einer tiefergreifenden Zersetzung, zum Hauptproduct, während sulfaminsaure Salze kaum mehr nachweisbar sind. Es findet somit bei höherer Temperatur eine Wanderung des Restes $.SO_3.NH_4$ vom Aminstickstoff an ein Kohlenstoffatom des Benzolringes statt. Hierbei konnte das Salz einer Sulfosäure von der Formel I oder II, oder ein Gemisch der beiden Isomeren entstehen:



Bei kurzem Erhitzen auf Temperaturen von 230—250° erwies sich das Umlagerungsproduct als einheitlich. Nur bei einem Versuche, als längere Zeit erhitzt wurde, konnte neben dem Hauptproduct in geringer Menge ein Isomeres isolirt werden.

Die Constitution der durch Umlagerung entstandenen Sulfosäure wurde durch Ueberführung in eine Chlorbenzolsulfosäure, bezw. deren Chlorid und Amid, festgestellt. Letzteres konnte durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften mit *m*-Chlorbenzolsulfonamid identificirt werden. Der Rest $.SO_3.NH_4$ war somit bei der Umlagerung in Metastellung zum Chlor des *p*-Chloranilins und in Orthostellung zum Aminrest getreten. Die Säure ist daher 4-Chlor-1-aminobenzol-2-sulfosäure (Formel I). Damit in Uebereinstimmung

[1]) Die drei isomeren Chlorphenylsulfaminsäuren und ihre Umlagerungsproducte. Dissertation, Erlangen 1900.

steht auch, dass sie sich nicht identisch erwies mit der durch Sulfurirung mittels rauchender Schwefelsäure aus *p*-Chloranilin darstellbaren Sulfosäure, der den Untersuchungen von Claus und Mann[1]) und P. Fischer[2]) zufolge die Constitution einer 4-Chlor-1-amidobenzol-3-sulfosäure (Formel II) zukommen muss.

Bemerkenswerth ist der Unterschied zwischen der Umlagerungsfähigkeit der freien Sulfaminsäuren und der sulfaminsauren Salze. Erstere gehen, wie Bamberger[3]) an der Phenylsulfaminsäure gezeigt hat, schon bei Zimmertemperatur in *o*-Amidosulfosäuren über, während bei Letzteren erst gegen 200° die Umlagerung beginnt.

Amidosulfonsaures *p*-Chloranilin, $Cl.C_6H_4.NH_2$, $HSO_3.NH_2$.

Zur Darstellung dieses Salzes wird *p*-Chloranilin (etwas mehr als die molekulare Menge) in absolutem Alkohol gelöst, fein gepulverte Amidosulfonsäure (1 Mol.-Gew.) eingetragen und bis zur vollständigen Lösung gelinde erwärmt. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer blättrigen Krystallmasse. Zur völligen Abscheidung des Salzes fügt man etwas Aether hinzu.

Durch Umkrystallisiren aus wenig absolutem Alkohol erhält man es in schönen, grossen, glasglänzenden Blättern vom Schmp. 160°. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Salz ist bei Gegenwart von Feuchtigkeit leicht zersetzlich unter Bildung von saurem Ammoniumsulfat.

0.1655 g Sbst.: 18 ccm N (16°, 755 mm). — 0.1652 g Sbst.: 0.1765 g $BaSO_4$.

$C_6H_9O_3N_2ClS$. Ber. N 12.47, S 14.25.
Gef. » 12.59, » 14.67.

p-Chlorphenylsulfaminsaures Ammonium,
$Cl.C_6H_4.NH.SO_3.NH_4$.

Feingepulverte Amidosulfonsäure wird in die fünffache Menge *p*-Chloranilin eingetragen, das in einem Kölbchen über freier Flamme verflüssigt worden war. Unter beständigem Schütteln wird die Mischung vorsichtig weiter erhitzt, ohne dass sie hierbei in's Sieden geräth. Wenn sich die Säure gelöst hat, was bei Anwendung kleinerer Mengen in wenigen Minuten eintritt, lässt man erkalten und fügt wenig Benzol hinzu, um ein Zusammenbacken der sich ausscheidenden Salze zu verhindern. Nach völligem Erkalten wird mit Aether verdünnt und das Reactionsproduct auf dem Filter zur Entfernung des überschüssigen *p*-Chloranilins mit diesem Lösungsmittel ausgewaschen.

[1]) Ann. d. Chem. 265, 92. [2]) Diese Berichte 24, 3196 [1891].

[3]) Diese Berichte 30, 654, 2275 [1897]. Durch Erhitzen von phenylsulfaminsaurem Baryum auf 180° erhielt E. Bamberger sulfanilsaures Baryum (l. c.).

Den Salzrückstand behandelt man hierauf mit warmem Alkohol, welcher die als Nebenproduct auftretenden Sulfate ungelöst lässt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten das schwerer lösliche *p*-chlorphenylsulfaminsaure *p*-Chloranilin (s. u.) ab. Das *p*-chlorphenylsulfaminsaure Ammonium wurde aus dem Filtrate durch Zusatz von wasserfreiem Aether oder durch vorsichtiges Einengen abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol zu reinigen versucht. Es gelingt aber nur schwierig, dieses Salz vollständig von den Nebenproducten zu befreien. Es krystallisirt in glänzenden, farblosen Tafeln, die sich etwas über 200° (ca. 205°) unter Schwärzung zersetzen und sich sehr leicht in Wasser lösen. Bei längerem Liegen an feuchter Luft, noch rascher beim Erwärmen der wässrigen Lösung, tritt partielle Zersetzung ein.

0.1341 g Sbst.: 0.1584 g CO_2, 0.0325 g H_2O. — 0.1171 g Sbst.: 13 ccm N (14°, 731 mm). — 0.145 g Sbst.: 16.1 ccm N (17°, 748 mm). — 0.1801 g Sbst.: 0.1147 g AgCl. — 0.1401 g Sbst.: 0.1493 g $BaSO_4$.

$C_6H_9O_3NClS$. Ber. C 32.07, H 4.01, N 12.47, Cl 15.81, S 14.25.
Gef. » 32.21, » 4.35, » 12.56, 12.68, » 15.75, » 14.63.

p-Chlorphenylsulfaminsaures *p*-Chloranilin, $Cl.C_6H_4.NH.SO_3H, NH_2.C_6H_4Cl$.

Amidosulfonsaures *p*-Chloranilin (10 g) wurde im Oelbade 10 Minuten auf 160° erhitzt, wobei unter Verflüssigung und Wiedererstarren ein bläulich gefärbtes Product entstand. Die erkaltete und zerkleinerte Schmelze wurde mit heissem Alkohol extrahirt, die Lösung mit wenig Thierkohle entfärbt und eingeengt. Das in Alkohol in der Kälte ziemlich schwer lösliche Salz krystallisirt daraus in sternförmig gruppirten, weissen Nädelchen, die sich bei 190° unter Dunkelfärbung zu zersetzen anfangen. In der alkoholischen Mutterlauge bleibt das vorstehend beschriebene, leichter lösliche Ammoniumsalz.

0.1087 g Sbst.: 8.6 ccm N (22°, 738 mm). — 0.3393 g Sbst.: 0.2469 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{13}O_3N_2Cl_2S$. Ber. N 8.36, S 9.58.
Gef. » 8.59, » 9.99.

p-Chlorphenylsulfaminsaures Baryum, $(C_6H_5O_3NClS)_2Ba$.

Zur Gewinnung der in Wasser ziemlich leicht löslichen freien Sulfaminsäure eignet sich am Besten das in der Ueberschrift genannte Salz. Zu seiner Darstellung wird die durch Erhitzen von amidosulfonsaurem *p*-Chloranilin auf 160° erhaltene Schmelze in heissem Wasser gelöst und mit einer concentrirten, wässrigen Baryumhydroxydlösung im Ueberschuss versetzt. Man erwärmt nun so lange gelinde auf dem Wasserbade, bis alles Ammoniak sich verflüchtigt hat, beseitigt den Ueberschuss des Barythydrats durch Einleiten von

Kohlensäure und engt das Filtrat vorsichtig bis zur beginnenden Krystallisation ein. Das Baryumsalz krystallisirt in weissen Nadeln, die sich in kaltem Wasser und verdünntem Alkohol nur mässig, leicht in heissem Wasser lösen. Durch Kochen der wässrigen Lösung des Salzes mit Salzsäure wird es quantitativ in *p*-Chloranilin, Schwefelsäure und Baryumsulfat zerlegt, zum Unterschied von den Salzen der durch Umlagerung entstandenen Sulfosäuren, die beim Kochen mit verdünnten Säuren keine Schwefelsäure abspalten.

0.2454 g Sbst.: 0.1047 g $BaSO_4$. — 0.1355 g Sbst.: 0.0579 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{10}O_6N_2Cl_2S_2Ba$. Ber. Ba 24.91. Gef. Ba 25.06, 25.12.

p-Chlorphenylsulfaminsäure, $Cl.C_6H_4.NH.SO_3H$.

Aus der wässrigen Lösung des vorstehend beschriebenen Baryumsalzes wird das Baryum durch verdünnte Schwefelsäure genau ausgefällt und das Filtrat, die freie Sulfaminsäure enthaltend, bei mässiger Wärme, am besten in vacuo, eingeengt. Die Säure krystallisirt in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln, die sich unscharf bei 200° unter Zersetzung dunkel färben und sich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol lösen. Die wässrige Lösung der reinen Säure darf durch Natronlauge, verdünnte Schwefelsäure und Chlorbaryum nicht getrübt werden. Bei längerem Stehen ihrer wässrigen Lösung, noch rascher beim Erwärmen, geht die Säure in schwefelsaures *p*-Chloranilin über. Die Schwefelbestimmung geschah durch Kochen der Säure mit wässriger Salzsäure und Chlorbaryum. Eine Beimengung der durch Umlagerung entstehenden Sulfosäure würde sich hierbei durch einen Mindergehalt an Schwefel bezw. Baryumsulfat zu erkennen geben.

0.141 g Sbst.: 8.9 ccm N (22°, 736 *mm*). — 0.1406 g Sbst.: 0.1611 g $BaSO_4$. — 0.1402 g Sbst.: 0.1622 g $BaSO_4$.

$C_6H_6O_3NClS$. Ber. N 6.74, S 15.42.
Gef. » 6.92, » 15.73, 15.88.

Die Säure in ein sulfonitrosaminsaures Salz überzuführen, gelang nicht. Beim Eintragen in eine concentrirte wässrige Lösung von Natriumnitrit schied sich in Folge tiefergreifender Zersetzung das schon bekannte, aus Alkohol in gelben Nädelchen krystallisirende *p*-Dichlordiazoamidobenzol aus.

0.1172 g Sbst.: 16.7 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{12}H_8N_3Cl_2$. Ber. N 15.79. Gef. N 15.86.

Das *p*-chlorphenylsulfaminsaure Silber konnte durch Umsetzung eines der oben erwähnten Salze mit Silbernitrat nicht erhalten werden. Es wurde durch Digeriren der freien Säure mit in Wasser suspendirtem Silbercarbonat bei mässiger Wärme dargestellt. Aus dem erkalteten Filtrat krystallisirt das Salz in feinen, weissen Nadeln,

die sich in kaltem Wasser mässig, in Alkohol garnicht lösen und sich am Licht oberflächlich grau färben.

0.3129 g Sbst.: 0.1435 g AgCl.

$C_6H_5O_3NClSAg$. Ber. Ag 34.34. Gef. Ag 34.51.

4-Chlor-1-amidobenzol-2-sulfosäure.

Zur Darstellung der Säure wird amidosulfonsaures *p*-Chloranilin im Oelbade kurze Zeit auf 250° erhitzt. Bessere Ausbeuten ergaben sich, wenn ein Gemisch von feingepulverter Amidosulfonsäure mit überschüssigem *p*-Chloranilin (1 Theil Säure, 3 Theile Base) einige Zeit auf 230° erhitzt wurde. Zur Befreiung von freiem *p*-Chloranilin wurden die zerkleinerten Schmelzen mit Aether behandelt, der Rückstand in Wasser gelöst und in einer Schale mit Barythydrat im Ueberschuss bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches gekocht. Dadurch werden die Nebenproducte und eventuell der Umlagerung entgangenes sulfaminsaures Salz zersetzt. Hierauf entfernt man den Barytüberschuss durch Einleiten von Kohlensäure und hat nun im Filtrat das Baryumsalz der durch Umlagerung entstandenen Sulfosäure. Auf Zusatz der zur Ausfällung des Baryums nöthigen Menge Schwefelsäure hinterbleibt im Filtrat die Sulfosäure, die aus der passend eingeengten Lösung in schwach röthlich gefärbten Nadeln krystallisirt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser farblos erhalten wird. Aus der heissen, concentrirten, wässrigen Lösung scheidet sich die Säure in feinen Nadeln ab. Werden diese mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser längere Zeit erwärmt, so verwandeln sie sich allmählich in farblose, derbe Täfelchen. Die Säure ist frei von Krystallwasser und zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 280°. Wird sie mit Phosphorpentachlorid erwärmt und das Reactionsproduct mit Eis zersetzt, so resultirt die unveränderte Säure.

0.1025 g Sbst.: 0.13 g CO_2, 0.0285 g H_2O. — 0.1234 g Sbst.: 7.7 ccm N (17°, 734 mm). — 0.1701 g Sbst.: 10.3 ccm N (22°, 740 mm). — 0.0978 g Sbst.: 0.1141 g $BaSO_4$. — 0.1798 g Sbst.: 0.2075 g $BaSO_4$.

$C_6H_6O_3NClS$. Ber. C 34.69, H 2.89, N 6.74, S 15.42.

Gef. » 34.59, » 3.08, » 6.99, 6.67, » 15.76, 15.84.

Diese Säure wurde von Claus und Mann[1]) bei der Sulfurirung des *p*-Chloranilins mit rauchender Schwefelsäure als Nebenproduct erhalten.

Das Baryumsalz wurde, wie vorstehend angegeben, dargestellt und krystallisirt aus wässriger Lösung in farblosen, derben, zu Drusen verwachsenen Prismen, die sich leicht in heissem Wasser, garnicht in Alkohol lösen.

0.4481 g Sbst.: 0.192 g $BaSO_4$. — 0.2168 g Sbst.: 0.0916 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{10}O_6N_2Cl_2S_2Ba$. Ber. Ba 24.91. Gef. Ba 25.19, 24.84.

[1]) Ann. d. Chem. 265, 94.

Das Silbersalz scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung des Baryumsalzes als weisser, schwerer, krystallinischer Niederschlag ab, der sich auch in heissem Wasser nur schwierig löst und daraus in derben Nädelchen krystallisirt.

0.263 g Sbst.: 0.1205 g AgCl.

$C_6H_5O_3NClSAg$. Ber. Ag 34.34. Gef. Ag 34.47.

Diazotirung der 4-Chlor-1-aminobenzol-2-sulfosäure.

Die Diazoniumverbindung der Säure gewinnt man entweder durch Einleiten gasförmiger salpetriger Säure in die gekühlte, wässrige Suspension der freien Säure oder durch Mischen einer concentrirten, wässrigen Lösung von Natriumnitrit (in geringem Ueberschuss) mit einer ebensolchen der Säure in Kali- oder Natron-Lauge und nachfolgendes Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure unter Eiskühlung. Das Reactionsproduct scheidet sich in feinen, schwach gelblichen Nädelchen ab, die sich in kaltem Wasser nur mässig lösen. Die Diazoverbindung ist auffallend beständig; durch Kochen mit absolutem Alkohol wird sie nicht merklich angegriffen. Beim Erhitzen im Proberöhrchen zersetzt sie sich unter schwachem Verpuffen und Ausstossung weisser Nebel.

Die Stickstoffbestimmung wurde in einem Kölbchen ausgeführt, das einerseits mit einem Kohlensäureentwickelungs-Apparat, andererseits mit dem Azotometer in Verbindung stand. Die abgewogene Substanz befand sich in einem Röhrchen, das im Kolben in verdünnter Schwefelsäure aufrecht stand und erst, nachdem die Luft durch Kohlensäure verdrängt worden war, umgeworfen wurde, sodass dann die Substanz mit der Säure in Berührung kam. Die Zersetzung und Stickstoffentwickelung begann erst beim Sieden der verdünnten Schwefelsäure.

0.1125 g Sbst.: 13.2 ccm N (20°, 738 mm). — 0.0971 g Sbst.: 11.4 ccm N (19°, 740 mm).

$C_6H_3O_3N_2ClS$. Ber. N 12.81. Gef. N 13.02, 13.13.

Ueberführung der 4-Chlor-1-aminobenzol-2-sulfosäure in *m*-Chlorbenzolsulfosäure.

Wie vorstehend erwähnt, wird die 4-Chlor-1-diazobenzol-2-sulfosäure beim Kochen in absolut alkoholischer Lösung nicht angegriffen. Zur Elimination des Diazoniumrestes musste die Substanz mit absolutem Alkohol im Einschmelzrohr 1 Stunde auf 110° erhitzt werden.

$$Cl.C_6H_3{<}\begin{matrix}N_2\\SO_2\end{matrix}{>}O + C_2H_5.OH = Cl.C_6H_4.SO_3H + N_2 + C_2H_4O.$$

Es resultirte eine dunkelgefärbte Lösung, die auf Zusatz von Wasser geringe Mengen harziger Producte abschied. Zur Reinigung wurde die wässrige Lösung mit Thierkohle gekocht und dann die

Säure in das Baryumsalz übergeführt. Aus der concentrirten, wässrigen Lösung krystallisirte das Salz in schönen, durchsichtigen, tafelförmigen Krystallen. Es enthält $1^1/_2$ Moleküle Krystallwasser, die es erst beim Erhitzen auf 180° vollständig abgiebt. Kieselinsky[1]) fand bei diesem Salz einen Gehalt von 2 Molekülen Krystallwasser.

0.3748 g Sbst.: 0.0191 g H_2O. — 0.1647 g Sbst.: 0.0707 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_8O_6Cl_2S_2Ba + 1^1/_2H_2O$. Ber. H_2O 4.93, Ba 25.04.
Gef. » 5.09, » 25.24.

Zum Vergleich wurde aus käuflicher *m*-Anilinsulfosäure das *m*-chlorbenzolsulfosaure Baryum dargestellt. Es zeigte dieselbe Krystallform und enthielt ebenfalls $1^1/_2$ Moleküle Krystallwasser.

0.4688 g Sbst.: 0.0218 g H_2O.

$C_{12}H_8O_6Cl_2S_2Ba + 1^1/_2H_2O$. Ber. H_2O 4.93. Gef. H_2O 4.65.

Zur sicheren Identificirung wurde das aus der diazotirten Säure gewonnene *m*-chlorbenzolsulfosaure Baryum in das Kaliumsalz übergeführt und dieses mit Phosphorpentachlorid behandelt. Es entstand ein öliges Sulfochlorid, aus welchem mit gasförmigem Ammoniak das Sulfonamid erhalten wurde. Es krystallisirte aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 147°. Kieselinsky (l. c.) fand den Schmelzpunkt des *m*-Chlorbenzolsulfonamids bei 148°.

4-Chlor-1-aminobenzol-3-sulfosäure, $\overset{4}{Cl}.C_6H_3(\overset{1}{NH_2}).\overset{3}{SO_3}H$.

Wie eingangs angeführt, wurde diese Säure nur einmal in geringer Menge neben der 1.2.4-Säure erhalten, als *p*-Chloranilin mit Amidosulfonsäure längere Zeit auf 250° im Oelbade erhitzt wurde. Die aus der Mutterlauge von der auskrystallisirten 1.2.4-Säure durch fractionirte Krystallisation gewonnene Säure schied sich aus Wasser in langen, schwach röthlich gefärbten Spiessen aus, die von diesem Lösungsmittel schwerer als die isomere Säure aufgenommen wurden. Die Substanz enthielt kein Krystallwasser und begann, sich bei ungefähr 280° unter Schwärzung zu zersetzen. Die Ausbeute war, wie erwähnt, sehr gering.

0.1778 g Sbst.: 0.2248 g CO_2, 0.0485 g H_2O.

$C_6H_6O_3NClS$. Ber. C 34.69, H 2.98.
Gef. » 34.48, » 3.08.

Zum Vergleich wurde die von Claus und Mann (l. c.), P. Fischer (l. c.) und Armstrong[2]) beschriebene 4-Chlor-1-aminobenzol-3-sulfosäure nach dem Verfahren der erstgenannten Autoren durch Erhitzen von *p*-Chloranilin mit dem 8-fachen Gewicht rauchender Schwefelsäure dargestellt. Da die 15 pCt. Anhydrid enthaltende Schwefelsäure, welche Claus und Mann benutzten, sich als fast wirkungslos erwies, wurde eine Säure mit 30—40 pCt. Anhydridgehalt

[1]) Ann. d. Chem. 180, 109. [2]) Diese Berichte 25, R. 752 [1892].

angewandt. Das nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade erhaltene, dunkelgefärbte Sulfurirungsgemisch schied, in Wasser gegossen, nach einiger Zeit den grössten Theil der Sulfosäure in gefärbten Nadeln ab, die mittels Thierkohle gereinigt wurden. Die Mutterlaugen wurden mit Barythydrat übersättigt, vom Baryumsulfat abfiltrirt und mit Thierkohle vom Farbstoff befreit. Aus dem Filtrate entfernte man durch genaues Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure das gelöste Baryum und erhielt nach dem Einengen der Lösung abermals eine reichliche Krystallisation der 1-3-4-Säure. Entgegen den Angaben von Claus und Mann und in Uebereinstimmung mit Armstrong konnte nur eine einzige Monosulfosäure aus dem Sulfurirungsproduct isolirt werden.

0.1532 g Sbst.: 0.196 g CO_2, 0.0431 g H_2O. — 0.2607 g Sbst.: 15.1 ccm N (18°, 736 mm). — 0.288 g Sbst.: 0.1982 g AgCl, 0.322 g $BaSO_4$.

$C_6H_6O_3NClS$. Ber. C 34.69, H 2.89, Cl 17.10, S 15.42.
Gef. » 34.89, » 3.12, » 17.02, » 15.35.

Bei langsamem Eindunsten einer wässrigen Lösung der 1-3-4-Säure konnte einmal das Auftreten eigenartig geformter Sphärokrystalle beobachtet werden, die sich in Gestalt kreisrunder, dicker Scheibchen abschieden und nach längerem Verweilen sich vollständig in derbe Nadeln umwandelten. Die Säure beginnt bei circa 280°, sich zu zersetzen. Sie erwies sich durchaus identisch mit der vorstehend erwähnten, aus Amidosulfonsäure und *p*-Chloranilin als geringfügiges Nebenproduct gewonnenen Säure.

Das Baryumsalz, durch Neutralisation der Säure mit Barytwasser gewonnen, krystallisirt aus Wasser, in welchem es sich leicht löst, bei rascher Ausscheidung in weissen Nadeln. Bei langsamem Eindunsten der Lösung erhält man es in sehr grossen, wasserklaren, derb-tafelförmig ausgebildeten Krystallen mit 5 Mol. Krystallwasser. Claus und Mann fanden einen Gehalt von 6, P. Fischer einen solchen von 4 Mol. Krystallwasser.

0.6046 g Sbst.: 0.0835 g H_2O.

$C_{12}H_{10}O_6N_2Cl_2S_2Ba + 5H_2O$. Ber. H_2O 14.06. Gef. H_2O 13.81.

0.3961 g Sbst. (wasserfrei): 0.1699 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{10}O_6N_2Cl_2S_2Ba$. Ber. Ba 24.91. Gef. Ba 25.21.

Das Silbersalz wurde durch Umsetzung des Baryumsalzes mit Silbernitrat als weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten, der sich in kaltem Wasser schwer, in heissem nur mässig löst und daraus in etwas lichtempfindlichen kurzen Nadeln krystallisirt.

0.2388 g Sbst.: 0.11 g AgCl.

$C_6H_3O_3NClSAg$. Ber. Ag 34.34. Gef. Ag 34.63.

Die Diazotirung der Säure mittels Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure lieferte eine in weissen Nadeln krystallisirende Diazo-

verbindung, die sich wie jene aus der 1-2-4-Säure (s. o.) recht beständig erwies.

0.099 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 736 mm).

$C_6H_3O_3N_2ClS$. Ber. N 12.81. Gef. N 12.97.

Versuche über die Einwirkung von Amidosulfonsäure auf *o*- und *m*-Chloranilin, *m*- und *p*-Bromanilin, die drei Toluidine, *o*- und *p*-Anisidin, ψ-Cumidin und Aethylanilin, die ich in Gemeinschaft mit einigen jüngeren Fachgenossen ausgeführt habe, sind in einigen, bereits gedruckten Dissertationen beschrieben. Ueber die Versuchsergebnisse soll demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

423. C. Paal und M Hubaleck: Ueber die Einwirkung von Amidosulfonsäure auf Piperidin.

[Mittheilung aus dem pharmaceut.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 31 Juli 1901.)

Die Ueberführung des Piperidins in eine Sulfosäure mittels concentrirter Schwefelsäure gelingt bekanntlich nicht, da nach Versuchen von W. Koenigs[1]) Letztere lediglich oxydirend auf die Base unter Bildung von Pyridin einwirkt. Auf indirectem Wege wurde vor einigen Jahren von R. Wolffenstein[2]) *a*-Piperidinsulfosäure durch Einwirkung von Natriumbisulfit auf das Chlorhydrat des δ-Amidovaleraldehyds dargestellt, der durch Oxydation des Piperidins mit Wasserstoffsuperoxyd entsteht.

In der vorstehenden Mittheilung des Einen von uns ist nachgewiesen worden, dass das aus Amidosulfonsäure und *p*-Chloranilin primär sich bildende sulfaminsaure Ammoniumsalz bei höherer Temperatur in das Salz einer Sulfosäure umgelagert wird.

In der Erwartung, in analoger Weise zu einer Piperidin-*N*-sulfosäure, $C_5H_{10}N.SO_3H$ und eventuell durch Umlagerung aus dieser zu einer Sulfosäure zu gelangen, die den Substituenten SO_3H an ein Kohlenstoffatom des Piperidinrings gebunden enthält, wurde die Einwirkung von Amidosulfonsäure auf Piperidin untersucht.

Amidosulfonsaures Piperidin wurde mit überschüssiger Base auf Temperaturen von 150—200° erhitzt. Unter 150° fand keine Einwirkung statt. Die isolirte, gut krystallisirende Sulfosäure erwies sich beim Erhitzen mit Salzsäure beständig. Von einer den Sulfaminsäuren analog constituirten, am Stickstoff substituirten Piperidinsulfosäure, $C_5H_{10}N.SO_3H$ liess sich erwarten, dass sie durch wässrige Säuren in Piperidin und Schwefelsäure zerfallen würde. Die inter-

[1]) Diese Berichte 12, 2341 [1879]. [2]) Diese Berichte 26, 2992 [1893].

mediär zweifellos entstandene *N*-Sulfosäure musste sich daher in eine *C*-Sulfosäure, $C_5H_9(SO_3H):NH$, umgelagert haben. Zum Vergleich versuchten wir, die Piperidin-*N*-sulfosäure auf anderem Wege und zwar durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf eine ätherische Lösung von Piperidin darzustellen:

$$C_5H_{10}:NH + SO_3 = C_5H_{10}N.SO_3H.$$

In der That gelang es, aus dem Reactionsproduct das Baryumsalz einer Piperidinsulfosäure zu erhalten, welches in wässriger Lösung beim Erhitzen mit Salzsäure Baryumsulfat abspaltete:

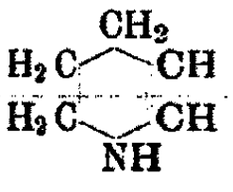
$$(C_5H_{10}N.SO_3)_2Ba + 2\,H_2O = 2\,C_5H_{11}N + H_2SO_4 + BaSO_4.$$

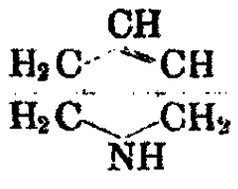
Um auch zur freien Piperidin-*N*-sulfosäure zu gelangen, haben wir aus dem Baryumsalz das Baryum mit Schwefelsäure quantitativ ausgefällt und die wässrige Lösung eingedunstet. Der Rückstand erwies sich als ein Gemisch von schwefelsaurem Piperidin und einer Piperidinsulfosäure, die mit der aus amidosulfonsaurem Piperidin dargestellten identisch war.

Die Piperidin-*N*-sulfosäure ist daher nur in ihren Salzen existenzfähig. In freiem Zustande wird sie bei Gegenwart von Wasser theils hydrolytisch gespalten, theils in die *C*-Sulfosäure umgelagert. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, dass schon die Salze der *N*-Sulfosäure beim Aufbewahren allmählich eine partielle Umlagerung erfahren.

Die Stellung des SO_3H-Restes in der Piperidin-*C*-sulfosäure konnte nicht mit Sicherheit ermittelt werden. Die Versuche, durch Oxydation mit Baryumpermanganat oder mit Silberacetat [nach Tafel[1])] zu einer Pyridinsulfosäure zu gelangen, führten nicht zum Ziel. Es wurde jedesmal der Sulfosäurerest in Form von Schwefelsäure abgespalten und der organische Rest im ersteren Falle tiefgreifend verändert, in letzterem zu Pyridin oxydirt.

Wird die Piperidin-*C*-sulfosäure als Kalium- oder Baryum-Salz mit gepulvertem Aetzkali der trocknen Destillation unterworfen, so entweicht, neben geringen Mengen Ammoniak, eine Base, die sich als ein Tetrahydropyridin erwies. Sie lieferte, mit Natronlauge und Benzoylchlorid behandelt, eine ölige Benzoylverbindung und war demnach eine secundäre Base, der eine der beiden Formeln zukommen muss:

I. 

II. 

Wolffenstein[2]) beschreibt ein Goldsalz des Piperideïns (Formel I), welches denselben Schmp. 141° wie das von uns erhaltene

[1]) Diese Berichte 25. 1619 [1892]. [2]) Diese Berichte 25, 2777 [1892].

zeigt; doch ist unseres nicht damit identisch, da es in Wasser sehr schwer, in Alkohol dagegen leicht löslich ist, während Wolffenstein für sein Goldsalz angiebt, dass es »in Wasser und Alkohol ziemlich löslich ist.« Unserem Tetrahydropyridin käme dann die Formel II zu, woraus sich der Schluss ziehen lässt, dass unsere Piperidin-*C*-sulfosäure eine γ- (vielleicht auch β-Säure), keineswegs aber mit der Wolffenstein'schen α-Säure identisch sein kann.

Amidosulfonsaures Piperidin, $C_5H_{11}N$, $HSO_3.NH_2$.

Wird Piperidin in wenig absolutem Alkohol gelöst und die berechnete Menge fein gepulverter Amidosulfosäure eingetragen, so vereinigen sich beide Substanzen unter Wärmeentwickelung zum Salz. Nach dem Verdunsten des Alkohols im evacuirten Exsiccator hinterbleibt das Salz als blättrig-krystallinische Masse, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol löst. Durch Zusatz von trocknem Aether zur abgekühlten alkoholischen Lösung des Salzes erhält man es in weissen, sehr hygroskopischen Blättchen vom Schmp. 62°.

0.168 g Sbst.: 0.202 g CO_2, 0.12 g H_2O. — 0.136 g Sbst.: 19.1 ccm N (19°, 728 mm). — 0.345 g Sbst.: 0.446 g $BaSO_4$.

$C_5H_{14}O_3N_2S$. Ber. C 32.96, H 7.69, N 15.38, S 17.58.
Gef. » 32.79, » 7.93, » 15.44, » 17.73.

Piperidin-*C*-sulfosäure, $C_5H_9(SO_3H)NH$.

Amidosulfonsaures Piperidin wurde, mit dem gleichen Gewicht Piperidin gemischt, im zugeschmolzenen Rohr 4—5 Stunden auf 180° erhitzt. Den mit Wasser verdünnten Röhreninhalt übersättigt man hierauf mit Barythydrat und destillirt das nicht in Reaction getretene Piperidin behufs Wiedergewinnung im Wasserdampfstrom ab. Wenn alles freie Piperidin verflüchtigt ist, entfernt man aus dem Destillationsrückstand den überschüssigen Baryt durch Einleiten von Kohlensäure. Die heisse, etwas eingeengte Lösung des piperidinsulfosauren Baryums versetzt man nun vorsichtig so lange mit verdünnter Schwefelsäure, als noch Fällung von Baryumsulfat erfolgt. Aus dem stark eingeengten Filtrat krystallisirt die Säure in mehrere Centimeter langen, derben, weissen Spiessen, die sich sehr leicht in heissem Wasser, weniger in kaltem lösen. Auch von heissem Alkohol wird die Säure gelöst. Sie enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 187—188°.

0.1872 g Sbst.: 0.2483 g CO_2, 0.1172 g H_2O. — 0.1808 g Sbst.: 13.8 ccm N (13°, 727 mm). — 0.2305 g Sbst.: 0.3317 g $BaSO_4$.

$C_5H_{11}O_3NS$. Ber. C 36.36, H 6.66, N 8.48, S 19.39.
Gef. » 36.17, » 6.95, » 8.62, » 19.73.

Die wässrige Lösung der Säure wird durch Erhitzen mit Salzsäure und Chlorbaryum nicht verändert.

Das Kaliumsalz, $C_5H_9(NH)SO_3K$, wurde durch Auflösen der Säure in absolutem Alkohol und Zugabe von alkoholischem Kali als mikrokrystallinisches, schwach gelbliches Pulver abgeschieden, das sich in Wasser ungemein leicht löst.

0.2949 g Sbst.: 0.1274 g K_2SO_4.

$C_5H_{10}O_3NSK$. Ber. K 19.21. Gef. K 19.36.

Das Baryumsalz, $(C_5H_{10}O_3NS)_2Ba + H_2O$, wurde, wie schon angegeben, durch Erhitzen von amidosulfonsaurem Piperidin und nachfolgende Behandlung des Reactionsproductes mit überschüssigem Barythydrat dargestellt. Es krystallisirt aus Wasser, in welchem es sich ziemlich leicht löst, in weissen, fettglänzenden Blättchen mit 1 Mol. Krystallwasser. In Alkohol ist das Salz unlöslich.

0.2835 g Sbst.: 0.0112 g H_2O, 0.136 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{20}O_6N_2S_2Ba + H_2O$. Ber. H_2O 3.72, Ba 28.36.
Gef. » 3.95, » 28.21.

Die Ausbeute an Baryumsalz lässt zu wünschen übrig, sie beträgt ungefähr 40 pCt. der theoretischen Menge.

Das Silbersalz, $C_5H_{10}NSO_3Ag$, entsteht durch Digeriren der wässrigen Lösung der Säure mit überschüssigem Silbercarbonat bei Zimmertemperatur. Das Filtrat vom unangegriffenen Silbercarbonat scheidet beim Concentriren weisse Blättchen des Salzes ab, die sich beim Liegen am Licht dunkel färben.

0.1874 g Sbst.: 0.0982 g AgCl.

$C_5H_{10}O_3NSAg$. Ber. Ag 39.71. Gef. Ag 39.43.

Oxydation der Piperidin-*C*-sulfosäure.

Wird die heisse, wässrige Lösung der Sulfosäure mit der zur Ueberführung in Pyridinsulfosäure nöthigen Menge Baryumpermanganat oxydirt, so erhält man aus dem von Mangan und Baryum befreiten Filtrate nach dem Einengen einen Theil der angewandten Sulfosäure unverändert zurück, ein anderer Theil derselben ist tiefgreifend verändert worden. Bei einem zweiten Versuche wurde so lange Baryumpermanganat zugefügt, als noch Oxydation stattfand. Aus dem Oxydationsrückstande konnte weder Pyridin, noch eine Pyridinsulfosäure isolirt werden. Die Piperidinsulfosäure wurde dann der Einwirkung eines weniger energischen Oxydationsmittels unterworfen. 4 g der Säure, in wenig essigsäurehaltigem Wasser gelöst, wurden mit Silberacetat (25 g) im Einschmelzrohr 4 Stunden auf 150° erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit war das Acetat zu Metall reducirt worden. Eine Probe des essigsauren Filtrates gab mit Chlorbaryum einen reichlichen Niederschlag von Baryumsulfat. Es war mithin der Sulfosäurerest als Schwefelsäure abgespalten worden. Die übrige Lösung wurde mit starker Kalilauge versetzt und im Wasserdampfstrom destillirt. Das Destillat zeigte den charakteristischen

Pyridingeruch. Es wurde mit überschüssiger Salzsäure versetzt, eingeengt und Platinchlorid zugegeben. Das so erhaltene gelbe Platinsalz zeigte den Schmp. 240—242°, die Zusammensetzung und sonstigen Eigenschaften des platinchlorwasserstoffsauren Pyridins.

0.231 g Sbst.: 0.079 g Pt.

$C_{10}H_{12}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 34.44. Gef. Pt 34.19.

Eine Sulfosäure konnte in der Oxydationsflüssigkeit nicht nachgewiesen werden. Das Silberacetat führt die Piperidinsulfosäure glatt in Pyridin und Schwefelsäure über.

Tetrahydropyridin, C_5H_9N.

Wird ein Salz der Piperidin-*C*-sulfosäure mit überschüssigem gepulvertem Aetzkali erhitzt, so entweicht eine flüchtige Base. Zur Isolirung der Base wurde das Kalium- oder Baryum-Salz mit der dreifachen Menge zerkleinerten Aetzkalis gemischt, mit ein paar Tropfen Wasser angefeuchtet und die Mischung in ein Kölbchen aus schwer schmelzbarem Glase gebracht.

Das Kölbchen stand mit einer in Eiswasser tauchenden Vorlage in Verbindung, an welche sich ein U-Rohr mit verdünnter Salzsäure anschloss. Die Zersetzung begann erst bei ziemlich hoher Temperatur. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, als noch Gasentwickelung bemerkbar war. In der ersten Vorlage sammelte sich ein stark basisches, wasserhaltiges Destillat an, ausserdem entwichen auch gasförmige, nicht basische Zersetzungsproducte. Der Kolbeninhalt färbte sich während des Erhitzens grau; merkliche Verkohlung fand nicht statt. Das Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und bei Zimmertemperatur in vacuo über Aetzkali verdunstet. Es hinterblieb ein in weissen Nadeln krystallisirender Rückstand, der sich sehr leicht in Wasser löste. Die Lösung giebt mit Goldchlorid einen reichlichen, gelben, rasch krystallinisch werdenden Niederschlag eines Goldsalzes, das bei 141—142° unter Zersetzung schmilzt und sich in Wasser schwer, in Alkohol dagegen leicht löst. Eine Reinigung des Goldsalzes durch Umkrystallisiren erwies sich wegen seiner grossen Zersetzlichkeit nicht ausführbar. Schon bei gelindem Erwärmen der alkoholischen Lösung und auch bei längerem Stehen trat theilweise Reduction zu metallischem Gold ein.

Der Analyse zufolge liegt in der Substanz goldchlorwasserstoffsaures Tetrahydropyridin vor.

0.165 g Sbst.: 0.0762 g Au. — 0.173 g Sbst.: 0.0798 g Au.

$C_5H_{10}NCl_4Au$. Ber. Au 46.44. Gef. Au 46.18, 46.13.

Die Entstehung von Tetrahydropyridin aus Piperidinsulfosäure ist leicht verständlich, wenn man annimmt, dass sich durch die Ein-

wirkung des Aetzkalis in der ersten Phase ein Oxypiperidin bildet, das unter Wasserspaltung in Tetrahydropyridin übergeht:

$$C_5H_{10}(SO_3K)N + KHO = K_2SO_3 + C_5H_{10}(OH)N = C_5H_9N + H_2O.$$

Aus dem Filtrat von vorstehend erwähntem Goldsalz konnte nach Entfernung des überschüssigen Goldchlorids in geringer Menge ein in Nadeln krystallisirender Salzrückstand erhalten werden, der sich nach seinem Verhalten gegen Kalilauge und Platinchlorid als Salmiak zu erkennen gab.

N-Benzoyl-Tetrahydropyridin, $C_5H_8{:}N.CO.C_6H_5$.

Das aus dem Goldsalz regenerirte Tetrahydropyridinchlorhydrat wurde in wässriger Lösung abwechselnd mit kleinen Mengen Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt und das sich ölig ausscheidende Benzoylirungsproduct in Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb die Benzoylverbindung als dickflüssiges, schwach gelblich gefärbtes Oel, das auch nach langem Stehen in der Kälte nicht fest wurde und nur mehr schwach basischen Charakter zeigte.

0.1675 g Sbst.: 0.4742 g CO_2, 0.1098 g H_2O. — 0.139 g Sbst.: 9.3 ccm N (19°, 730 mm).

$C_{12}H_{13}ON$. Ber. C 77.01, H 6.95, N 7.48.
Gef. » 77.21, » 7.28, » 7.38.

Piperidin-*N*-sulfosäure, $C_5H_{10}{:}N.SO_3H$.

Piperidin wurde mit dem zehnfachen Volumen wasserfreien Aethers verdünnt und so lange Schwefelsäureanhydrid in kleinen Stückchen eingetragen, als sich noch eine Einwirkung bemerkbar machte. Die Reaction wurde durch Kühlung mit Eiswasser gemässigt. Das Reactionsproduct schied sich am Boden des Gefässes als hellgelbe, syrupöse Masse ab, die nach dem Abgiessen des Aethers mit Eisstückchen versetzt wurde. Zur Gewinnung des Baryumsalzes der Sulfosäure wird die wässrige Lösung mit Baryumhydroxyd im Ueberschuss versetzt, zur Verflüchtigung von unangegriffenem Piperidin einige Zeit gelinde erwärmt, der Barytüberschuss mit Kohlensäure ausgefällt und das Filtrat vorsichtig eingedunstet. Das piperidin-*N*-sulfosaure Baryum hinterbleibt als krystallinische, farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, die Krystallwasser enthält, von dem sie einen Theil schon bei Zimmertemperatur abgiebt. Die Krystallwasserbestimmungen lieferten keine genau übereinstimmenden Resultate. Das wasserfreie Salz besass die Zusammensetzung des piperidinsulfosauren Baryums.

0.3326 g Sbst.: 0.1654 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{20}O_6N_2S_2Ba$. Ber. Ba 29.46. Gef. Ba 29.24.

Wird die wässrige Lösung des Baryumsalzes mit Salzsäure erwärmt, so scheidet sich sofort Baryumsulfat ab. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Salz scharf von seinem Isomeren.

Versuche, aus dem Salz durch genaues Ausfällen des Baryums mit der berechneten Menge Schwefelsäure und Eindunsten des Filtrates bei gewöhnlicher Temperatur in vacuo zur freien Sulfosäure zu gelangen, schlugen fehl. Die Lösung hinterliess nach dem Eindunsten einen krystallinischen Rückstand, dessen wässrige Lösung mit Chlorbaryum sofort einen Niederschlag von Baryumsulfat und auf Zusatz von Natronlauge den charakteristischen Piperidingeruch gab. Es war somit durch hydrolytische Spaltung aus der Sulfosäure schwefelsaures Piperidin entstanden.

Um festzustellen, ob nicht wenigstens ein Theil der Säure dieser Spaltung entgangen sei, versuchten wir, aus dem Reactionsproduct wieder piperidin-*N*-sulfosaures Baryum darzustellen. Durch überschüssiges Barythydrat wurde das Piperidinsulfat zersetzt, die Base durch vorsichtiges Erwärmen verflüchtigt und die Lösung nach Ausfällung des Barytüberschusses eingedampft. Es hinterblieb in geringer Menge ein gut krystallisirendes Baryumsalz, das sich mit dem schon beschriebenen Salz der *C*-Sulfosäure identisch zeigte. Zur sicheren Identificirung wurde aus dem Salz die freie Säure dargestellt, die aus Wasser in den charakteristischen, bei 187—188° schmelzenden, beständigen Nadeln der Piperidin-*C*-sulfosäure krystallisirte.

424. Carl Renz: Ueber Indium.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 5. August 1901.)

I. Quantitative Bestimmung des Indiums.

Auf dieselbe Weise, wie Herz (Zeitschr. für anorgan. Chem. 26, 90, 26, 347, 27, 310) die quantitative Bestimmung des Zinks, Magnesiums und Kupfers mittels Ausfällen des Hydroxyds durch organische Basen (wie Dimethylamin, Guanidin, Piperidin und andere) ausgeführt hat, versuchte ich, das Indium quantitativ zu bestimmen. Da die Indiumsalze meistens sehr hygroskopisch sind, so wurde, um möglichst genaue Resultate zu erzielen, vom Indiumoxyd ausgegangen. Eine abgewogene Menge Indiumoxyd wurde in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst, erhitzt und mit Dimethylamin das Hydroxyd gefällt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird er abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Das hornartig zurückgebliebene Indiumhydroxyd wird sorgfältig vom Filter gebracht, das Filter ver-

ascht und die Filterasche und Niederschlag geglüht. Es wurde wieder dieselbe Menge Indiumoxyd erhalten.

0.4595 g In_2O_3: 0.4590 g In_2O_3 = 82.49 pCt. In. — 0.5051 g In_2O_3: 0.5045 g In_2O_3 = 82.48 pCt. In. — 0.5446 g In_2O_3: 0.5449 g In_2O_3 = 82.63 pCt. In.

Die Theorie verlangt 82.58 pCt. In.

Es ist im Gegensatz zu der Magnesium- und Zink-Bestimmung bei der Indiumbestimmung besonders darauf zu achten, dass die Ausfällung des Hydroxyds in der Hitze vorgenommen wird, da sich das heiss ausgefällte Hydroxyd weit besser absetzt und sich leichter auswaschen lässt. Ferner ist darauf zu achten, dass der Niederschlag möglichst vollständig vom Filter gebracht und das Filter separat verascht wird, da sonst durch den Kohlenstoff eine Reduction des Indiumoxyds stattfindet.

Es wurde diese Methode zur Bestimmung des Indiums bei den im Folgenden beschriebenen Indiumsalzen benutzt.

II. Indiumsaure Salze.

Wie die Hydroxyde des Aluminiums und Goldes, so verhält sich auch das Indiumhydroxyd als schwache Säure und vermag Salze (Indate) zu bilden. Von diesen indiumsauren Salzen, die sich von einer Metasäure InO.OH ableiten, habe ich bis jetzt das Magnesiumindat dargestellt. Zur Darstellung des Salzes wurde folgendermaassen verfahren:

Indiumchlorid in wässriger Lösung wird mit etwas überschüssigem Magnesiumchlorid zum Kochen erhitzt. Der am Boden des Gefässes abgesessene Niederschlag wird durch mehrfaches Decantiren mit Chlorammonium gewaschen und so vom überschüssigen Magnesiumhydroxyd, das in Lösung geht, befreit. Der ungelöste Rest wird abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Das so erhaltene Magnesiumindat ist ein in Wasser unlösliches weisses Pulver von der Zusammensetzung:

$$Mg{<}^{O.OIn}_{O.OIn} + 3H_2O.$$

Zur quantitativen Bestimmung des Indiums im Magnesiumindat wurde folgendermaassen verfahren:

Die abgewogene Menge Substanz wird in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst und mit Ammoniak annähernd neutralisirt. Darauf wird ein grosser Ueberschuss von Chlorammonium zugesetzt, erhitzt und mit Dimethylamin Indiumhydroxyd, das in Chlorammonium unlöslich ist (Meyer, Ann. d. Chem. 150, 153), ausgefällt, während das Magnesiumhydroxyd in Lösung bleibt. Nach gründlichem Aus-

waschen des abfiltrirten Niederschlages mit Chlorammonium und Wasser wird derselbe geglüht und das Indium als Oxyd bestimmt.

0.3086 g Sbst.: 0.2308 g In_2O_3. — 0.4308 g Sbst.: 0.3199 g In_2O_3.

Ber. In 61.5. Gef. In 61.7, 61.4.

Das Hydrat InO.OH wird durch Erhitzen des Hydroxyds auf 100° erhalten. (Winkler, Journ. f. prakt. Chem. 102, 290.)

III. Ferner wurden noch folgende Indiumsalze dargestellt:

Indiummolybdat, $In_2(MoO_4)_3 + 2H_2O$. Dasselbe entsteht durch Fällen der wässrigen Lösung eines Indiumsalzes mit Ammoniummolybdat als weisse, voluminöse Masse, die beim Trocknen hornartig wird. Das Salz ist in Wasser unlöslich und kann zu einer Trennung des Indiums vom Zink benutzt werden.

Zur quantitativen Bestimmung des Salzes wird dieses in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst und dann nach der oben angegebenen Weise weiter verfahren.

0.2995 g Sbst.: 0.1108 g In_2O_3. — 0.3091 g Sbst.: 0.1138 g In_2O_3.

Ber. In 30.6, H_2O 5.2.
Gef. In 30.5, 30.4, H_2O 5.1.

Ebenso entstehen durch Fällen einer wässrigen Indiumchloridlösung mit Natriumwolframat, Natriumuranat und Natriummetavanadinat weisse resp. gelbe Niederschläge, die bis jetzt noch nicht näher untersucht wurden.

Indiumplatincyanür, $In_2(Pt[CN]_4)_3$, wurde erhalten durch Erhitzen von berechneten Mengen von Indiumsulfat und Baryumplatincyanür in wässriger Lösung. Das ausgefällte Baryumsulfat wird abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Es blieben weisse, hygroskopische Blättchen zurück, die sich bei stärkerem Erhitzen gelb färbten und zersetzten. Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit Mercuronitrat den für Platincyanüre charakteristischen blauen Niederschlag. Das Salz enthält wahrscheinlich $2H_2O$.

Ber. In 19.6. Gef. In 19.5, 19.8.

425. Ed. Lippmann und Isidor Pollak: Ueber die Darstellung des Anthraphenons.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.]

(Eingegangen am 2. August 1901.)

Wie bereits früher[1]) ausgeführt wurde, erhielt man bei der Darstellung des Anthraphenons mit Aluminiumchlorid unter Zusatz von ca. 10 pCt. wasserhaltigen[2]) Chlorids eine geringe Ausbeute (ca. 28 pCt.) des bei 148° schmelzenden Ketons. Als wir aber das Chlorid durch Chlorzink ersetzten, stieg die Ausbeute wie die Reinheit des erhaltenen Productes beträchtlich. Während früher das bei 158—160° schmelzende Keton — ein Gemenge von Anthracen und Anthraphenon — wie das bei 148° schmelzende — also reine — Keton erhalten wurden, beschränkt sich die jetzige Darstellung ausschliesslich auf das letztere Product.

190 g blaustichiges Anthracen, welches wir in ausgezeichneter Qualität der Güte der Höchster Farbwerke verdanken, wurden in 1900 g Schwefelkohlenstoff suspendirt und mit 200 g Benzoylchlorid versetzt. Die Reactionsmasse wurde nach Zusatz von 5 g Zinkstaub in einem Rundkolben auf einem continuirlichen Wasserbade mit Kühler ca. 480 Stunden in mässigem Kochen erhalten, bis endlich kein Salzsäuregas mehr entwich. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs wurde der dunkelbraune Rückstand getrocknet, pulverisirt und zur Entfernung des Benzoylchlorids mit Lauge gekocht, worauf dann das gebildete Natriumbenzoat mit Wasser entfernt wurde. Das auf Thonplatten getrocknete Product wurde aus wenig Xylol umkrystallisirt. Nachdem zur Beschleunigung der Ausscheidung mit Eis gekühlt wurde, saugten wir das Product ab und entfärbten mit Aether. So gewonnen, stellt das Product hellgelbe, bei 148° schmelzende Krystalle dar, die bereits bei 145° sintern. Die Ausbeute betrug 234 g = 78 pCt. der Theorie. Hiervon schmolzen 200 g bei 148°, und 34 g, welche aus der letzten Mutterlauge gewonnen wurden, bei 143°; diese können aber durch Umkrystallisiren noch weiter gereinigt werden.

[1]) Diese Berichte **33**, 3086 [1900].

[2]) R. Scholl hat bereits, diese Berichte **32**, 3492 [1899], bei Gelegenheit der directen Aldoximirung des Benzols, dem $AlCl_3$ zur Einleitung der Reaction eine berechnete Menge $AlCl_3.6\,H_2O$ zugesetzt.

426. Ed. Lippmann und Isidor Pollak: Ueber die Einwirkung von Chlorschwefel auf Anthracen.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Prof. Dr. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.]

(Eingegangen am 2. August 1901.)

Durch Behandlung von organischen Basen mit Einfach-Chlorschwefel wurden bereits wiederholt Schwefelderivate erhalten; so stellten Michaelis und Luxemburg[1]) bei der Einwirkung auf Dimethylamin, Diäthylamin, sowie Piperidin Dithiodimethylamin, Dithiodiäthylamin und Dithiopiperidin dar, während Edinger[2]) beim Chinolin mit dem analogen Bromschwefel, neben Schwefelausscheidung, ein β-Bromchinolin erzielen konnte. Auch wurde Anilin mit Halogenschwefel zu Thioanilin umgesetzt. Dass Chlorschwefel unter Schwefelausscheidung[3]) zu chloriren vermag, ist längst bekannt, unter anderen wird dies durch die Versuche von Müller und Dubois[4]), welche Schwefelkohlenstoff mit diesem Reagens in Tetrachlorkohlenstoff überführten, bekräftigt. Interessanter erschien uns die Einwirkung des Schwefelchlorürs auf Kohlenwasserstoffe; hier konnte möglicher Weise der Rest .S.S.Cl ein Wasserstoffatom substituiren. Diese Reaction vollzieht sich in der That; sie bildet den Gegenstand unserer Mittheilung. Da das Anthracen — mit diesem unternahmen wir unsere Versuche — von siedendem Chlorschwefel sehr heftig angegriffen und verharzt wird, so sahen wir uns veranlasst, nachdem wir uns überzeugt hatten, dass Benzin von Schwefelhalogenen nicht angegriffen wird, das Anthracen in Benzin zu suspendiren und den ebenfalls in Benzin gelösten Chlorschwefel (zwei Mol.-Gew.) allmählich einzutragen. Die Reaction wird durch Entweichen von Salzsäure charakterisirt, es wäre aber verfehlt, sich von diesem Indicator leiten zu lassen; denn erhitzt man so lange als dieses Gas entweicht, so erhält man, wie wir später sehen werden, ein anderes gechlortes Derivat. Um die Bildung des Letzteren zu verhindern, darf man nur so lange erwärmen, bis eben das Anthracen gelöst wird. Nach der Entfernung des Benzins scheidet sich ein Gemenge von Harz und Krystallen ab, welches sich, aus Pyridin umkrystallisirt, in schönen Kryställchen erhalten lässt. Man filtrirt, wäscht mit verdünnter Salzsäure, trocknet und extrahirt, zum Zwecke der Entfernung etwa vorhandener kleiner Mengen Anthracen, mit Benzol.

Das zurückbleibende Anthracendithiochlorid zeigt krystallinische Structur, hellgelbe Farbe, ist in den meisten organischen Lösungs-

---

[1]) Diese Berichte 28, 165 [1895]. [2]) Diese Berichte 29, 2456 [1896].
[3]) Edelea no, diese Berichte 24, 192 [1891].
[4]) Diese Berichte 27, R. 284, [1894].

mitteln mit Ausnahme von Nitrobenzol und Pyridin unlöslich oder äusserst schwer löslich, wird von kochender alkoholischer Kalilauge nicht verändert und schmilzt scharf bei 212° (uncorr.).

Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. der Theorie und ist von dem rechtzeitigen Abbruch der Operation wesentlich abhängig. Die Chlor- wie die Schwefel-Bestimmung wurden nach der Methode von Liebig durch Schmelzen der Substanz im Nickeltiegel mit einem Gemenge von reinstem Natronhydrat und reinem chlorfreiem Salpeter ausgeführt.

0.3086 g Sbst.: 0.1580 g AgCl. — 0.3950 g Sbst.: 0.2010 g AgCl. — 0.2790 g Sbst.: 0.4750 g SO_4Ba. — 0.3420 g Sbst.: 0.5675 g SO_4Ba.

$C_{14}H_9S_2Cl$. Ber. Cl 12.83, S 23.14.
Gef. » 12.66, 12.60, » 23.37, 22.80.

Die Elementaranalyse bestätigte die Richtigkeit dieser Formel, zeigte aber die Anwesenheit äusserst geringer Spuren von Anthracen.

Der Eintritt der S_2Cl-Gruppe erfolgt sehr wahrscheinlich in der Mesostellung, da das Product, mit Chromsäure bei Anwesenheit von Eisessig oxydirt, nebst Schwefelsäure und Salzsäure Anthrachinon lieferte, welches durch seinen Schmelzpunkt wie durch die Zinkstaubreaction bei Gegenwart von Natronlauge hinlänglich charakterisirt wurde. Wird die Einwirkung von Schwefelchlorür bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung fortgesetzt, was bei 50 g Anthracen ca. 200 Stunden währt, so resultirt, neben reichlicher Schwefelausscheidung, nur β-Dichloranthracen vom Schmp. 209° in schönen, gelben Nadeln, wie sie bereits von Graebe und Liebermann beschrieben worden sind.

0.292 g Sbst.: 0.345 g AgCl.

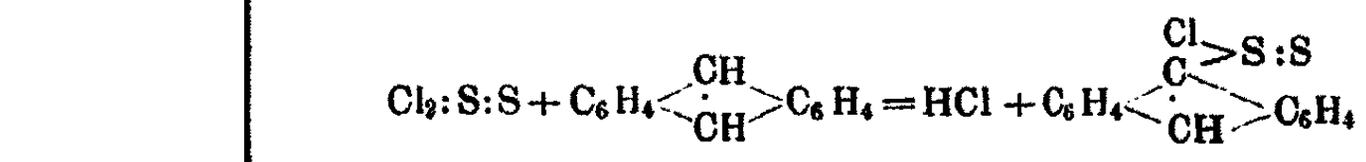
$C_{14}H_{18}Cl_2$. Ber. Cl 28.74. Gef. Cl 29.22.

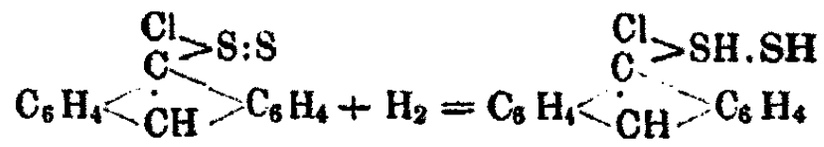
Der zur Bestimmung verwendete Kalk zeigte geringen Chlorgehalt.

Aus der Bildung dieses Productes dürfte wohl der Rückschluss erlaubt sein, dass der Rest S_2Cl in einem späteren Stadium des Processes die beiden Wasserstoffatome des Anthracens in der Mesostellung ersetzt, um gleich wieder in 1 Molekül Dichloranthracen und 4 Atome Schwefel zu zerfallen.

Behandelt man das Anthracendithiochlorid, in Eisessig suspendirt, mit Zinkstaub, so erfolgt wahrscheinlich eine Reduction desselben, da das nun entstandene Product andere Eigenschaften wie das Erstere zeigt und überdies einen bedeutenden Chlor- wie Schwefel-Gehalt aufweist. Dasselbe ist mit orangerother Farbe in Lauge löslich und kann hieraus mit Säure ausgefällt werden. Besonders charakteristische Färbungen zeigten das Baryum-, wie das zinnoberrothe Blei-Salz. Da das Anthracen bei einer solchen Reduction unverändert

bleibt, so ist es wahrscheinlich, dass sich der Wasserstoff an die Schwefelatome unter Lösung der doppelten Bindung angelagert hat:





Diese Versuche, deren ungestörte Fortsetzung wir uns gewahrt wissen möchten, sprechen für die unsymmetrische Structur des Chlorschwefels. Auch andere Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Naphtalin, sollen in den Bereich dieser Untersuchung gezogen werden.

---

427. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber die Einwirkung des Hydroperoxyds auf Silberoxyd. Eine Erwiderung.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. August 1901).

Zwischen Hrn. Berthelot und uns besteht ein wissenschaftlicher Streit über die Art der Einwirkung des Hydroperoxyds auf Silberoxyd. Berthelot hat in einer zweiten Mittheilung[1]) die Resultate seiner vor 20 Jahren über diesen Gegenstand angestellten Versuche[2]) folgendermaassen zusammengefasst:

> J'ai établi, par des expériences et des mesures précises, que la décomposition de l'eau oxygénée par l'oxyde d'argent, dans les conditions ordinaires, dégage un volume d'oxygène précisément égal à celui que peut fournir l'eau oxygéné. Un tiers de l'argent devient libre, tandis que les deux autres tiers constituent un sesquioxyde, soluble dans l'acide sulfurique étendu; ce qui permet d'en séparer l'argent métallique:
>
> $$3\,H_2O_2 + 3\,Ag_2O = 3\,H_2O + 3\,O + Ag_4O_3 + Ag_2.$$

Er fügte seinen früheren Angaben hinzu, dass das Silberoxyd, wenn es im Ueberschuss vorhanden, auch Sauerstoff entwickeln kann, sodass man dann mehr Sauerstoff erhält als dem Hydroperoxyd entspricht. Nur bei sehr verdünnten Lösungen sei dies nicht der Fall.

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 11, 217 [1897].
[2]) Compt. rend. 90, 572 [1880].

Bei Wiederholung seiner Versuche haben wir[1]) gefunden, dass bei der Einwirkung des Hydroperoxyds auf Silberoxyd keine höhere Oxydationsstufe des Silbers gebildet wird. Die Reaction verläuft auch bei Anwendung von sehr verdünntem Hydroperoxyd so, wie es schon Thénard angegeben hat. Das Silberoxyd wird reducirt, und das gebildete metallische Silber zersetzt das noch vorhandene Hydroperoxyd katalytisch. Auch hört die Sauerstoffentwickelung nicht auf, wie Berthelot es angiebt, wenn die dem Hydroperoxyd entsprechende Menge entwichen ist, sondern dauert, immer langsamer werdend, noch Stunden lang fort. Wir fanden, dass die Zersetzung des Hydroperoxyds sehr bald beendet ist, und constatirten, dass die langsame Sauerstoffentwickelung auf dem Entweichen dieses Gases aus einer übersättigten Lösung beruht.

Berthelot[2]) hat darauf in einer Erwiderung auf unsere Arbeit seine Theorie etwas modificirt und behauptet, dass die Reaction in drei Phasen verläuft:

I. Phase: Es bildet sich ein sehr unbeständiges Silbersalz des Hydroperoxyds: Ag_2O_2.

II. Phase: Dieses zersetzt sich unter Sauerstoffentwickelung und Hinterlassung eines Gemenges von metallischem Silber und Silbersesquioxyd nach folgenden Gleichungen:

$$Ag_2O_2 = Ag_2O + O$$
$$Ag_2O_2 + Ag_2O = Ag_4O_3,$$

sodass die schliessliche Zersetzung des Hydroperoxyds durch Silberoxyd folgender Gleichung entspricht:

$$3\,Ag_2O + 3\,H_2O_2 = Ag_4O_3 + Ag_2 + O_2 + 3\,H_2O.$$

Diese Phase soll nach einigen Minuten erreicht und viel beständiger sein, als die erste.

III. Phase: Nach 3 Stunden, oder auch früher, soll derjenige Zustand eintreten, welchen wir beobachtet haben, das heisst, es soll nur noch metallisches Silber und Silberoxyd vorhanden sein.

Wie man hieraus ersieht, hat Berthelot seine früheren Angaben in zwei wesentlichen Punkten modificirt. Nach der ersten Veröffentlichung soll das Silbersesquioxyd im feuchten Zustand beständig sein. Er sagte damals, l. c. S. 575: »Séché, même à froid dans une cloche, au-dessus d'un vase rempli d'acide sulfurique, le sesquioxyde d'argent perd peu à peu son oxygène excédant. Il semble dès lors que ce soit un hydrate et que l'oxyde même soit incapable d'exister à l'état anhydre.« Jetzt soll sich das Silbersesquioxyd unter Wasser in drei Stunden oder früher auch in der Kälte vollständig zersetzen.

[1]) Diese Berichte 34, 749 [1901]. [2]) Compt. rend. 132, 897 [1901].

Ferner hat Berthelot früher angegeben, dass die Sauerstoffentwickelung aufhört, wenn soviel Gas entwichen ist wie dem Hydroperoxyd entspricht, jetzt soll die Entwickelung, wenn auch langsam, noch stundenlang fortdauern.

Endlich ergiebt sich aus dieser letzten Veröffentlichung, dass abgesehen von dem hypothetischen und sofort zerfallenden Ag_2O_2, dessen Existenz wir dahingestellt sein lassen wollen, zwischen Hrn. Berthelot und uns nur noch eine einzige, auf Thatsachen bezügliche Differenz besteht, welche leicht durch das Experiment beseitigt werden kann. Diese bezieht sich auf die Ursache der langsamen, Stunden dauernden Gasentwickelung, welche auf die erste stürmische folgt. Berthelot schreibt sie dem langsamen Zerfall des Silbersesquioxyds zu, wir erblicken darin nur das Entweichen von schon fertig gebildetem Sauerstoff aus einer übersättigten Lösung. Unser vierter Versuch S. 754 l. c. beweist, dass der ganz nach Berthelot's Methode dargestellte Silberniederschlag beim Erwärmen mit Schwefelsäure keinen Sauerstoff entwickelt. Da aber Berthelot der Ansicht ist, dass dieser Versuch keine Beweiskraft habe, weil wir zu langsam gearbeitet, was übrigens nicht der Fall gewesen, und weil wir demnach den Niederschlag schon in der der dritten Phase entsprechenden Form verarbeitet hätten, so haben wir diesen Versuch nach Berthelot's Vorschrift wiederholt und uns bemüht, genau so zu arbeiten, wie er es gethan. Er brauchte zu der ganzen Operation weniger als eine Viertelstunde, wir waren in 7.5 Minuten fertig, konnten aber ebensowenig wie früher eine Sauerstoffentwickelung beobachten.

Berthelot's neuer Versuch.

Berthelot verwendete 12.5 ccm Hydroperoxyd, welches im Stande war, 30.2 ccm Sauerstoff zu entwickeln, und goss dieses in dem Versuch A. sehr schnell in ein vorher dargestelltes Gemisch $NO_3Ag + NaOH$, in verdünnter Lösung angewendet. Nach 5 Minuten hatten sich 31 ccm Gas entwickelt. Er brachte nun den Niederschlag so schnell wie möglich auf ein Filter und wusch ihn mit wenig kaltem Wasser aus. Die ganze Operation hatte weniger als eine Viertelstunde in Anspruch genommen. Jetzt wurde einerseits das Filtrat und andererseits der Niederschlag mit dem gut abgetropften, aber noch feuchten Filter in je ein Rohr gebracht, mit Wasser und einem Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure übergossen, und die Gefässe erhitzt. Das Filtrat entwickelte 2.3 ccm, nach Abzug von 1 ccm wegen des Luftgehaltes der Flüssigkeit, 1.3 ccm, der Niederschlag mit dem Filter 5 ccm Gas. Der Letztere hätte nach Berthelot's Theorie 10 ccm Gas entwickeln sollen. Die Differenz erklärt er durch unvermeidliche Verluste.

Unser neuer Versuch.

Wir verwendeten ein Hydroperoxyd von derselben Concentration. Berthelot's Hydroperoxyd entwickelte 2.4 Volumen Sauerstoffgas, das unsrige 2.6 Volumen. Dagegen wendeten wir viel grössere Quantitäten an als er, weil sein Versuch schon allein wegen der verhältnissmässigen Grösse der Versuchsfehler nicht zu einem einwandfreien Resultat führen konnte.

16.04 g Silbernitrat wurden in 150 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit der genau äquivalenten Menge einer absolut kohlensäurefreien, aus Natrium dargestellten Natronlauge versetzt. Hierzu wurden 200 ccm einer mit Eis gekühlten Hydroperoxydlösung, von der 100 ccm 0.802 g Hydroperoxyd enthielten, auf einmal gegeben. Das Hydroperoxyd war reines, säurefreies, von Merck bezogenes. Das Verhältniss der Substanzen war demnach:

$$2AgNO_3 + 2NaOH + H_2O_2.$$

Beim Eingiessen entstand eine starke Gasentwickelung, und es bildete sich ein schwarzer Niederschlag, der rasch abgesaugt, einige Male mit eiskaltem, ausgekochtem und im Vacuum erkaltetem Wasser gewaschen, dann möglichst vollständig mit einem Spatel vom Filter entfernt und in ein Rundkölbchen gebracht wurde. Beim Uebergiessen des Niederschlages mit der doppelten Menge der nöthigen Schwefelsäure — 56 ccm von der Concentration 1:5 —, welche eiskalt und luftfrei war, konnte nicht die geringste Gasentwickelung bemerkt werden. Der Kolben wurde hierauf mit luftfreiem Wasser gefüllt, ein mit demselben Wasser gefülltes Gasleitungsrohr eingepasst, und so lange gekocht, bis in dem zum Auffangen dienenden Rohr keine Gasentwickelung mehr bemerkbar war. Es wurden im Ganzen 3.75 ccm Gas erhalten, welche aus 0.35 ccm Kohlensäure, 0.95 ccm Sauerstoff und 2.45 ccm Stickstoff bestanden. Dieses Gas stammte offenbar aus dem Wasser der pneumatischen Wanne, da es die Zusammensetzung der im Wasser gelösten Luft besitzt, und wir es leider unterlassen hatten, zum Auffangen des Gases luftfreies Wasser zu verwenden. Für den vorliegenden Fall ist dies aber ganz gleichgültig, da man nach Berthelot's Theorie 175 ccm Sauerstoff hätte erhalten müssen, während wir nur 1 ccm erhalten haben.

Dieser Versuch, welcher genau nach den Angaben von Berthelot und unter Einhaltung aller möglichen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt worden ist, beweist auf das schlagendste, dass die langsame Gasentwickelung, welche der ersten stürmischen folgt, nicht auf einer allmählichen Zersetzung eines Silbersesquioxyds beruht, und dass ein solcher Körper überhaupt nicht in dem Silberniederschlage enthalten ist. Wir müssen daher annehmen, dass bei den Beobachtungen Berthelot's Irrthümer vorgekommen sind.

Berthelot giebt nirgends an, dass seine Natronlauge kohlensäurefrei gewesen, und ebenso scheint er den aufgefangenen Sauerstoff nie auf einen Kohlensäuregehalt geprüft zu haben. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass sein Silberoxyd Silbercarbonat enthalten hat. Da über das Verhalten des Letzteren gegenüber Hydroperoxyd nichts bekannt zu sein scheint, haben wir folgenden Versuch angestellt.

Versuch.

Wenn man Hydroperoxyd mit einer Lösung von Silbernitrat vermischt und Soda- oder Bicarbonat-Lösung hinzusetzt, so entsteht ein rein weisser Niederschlag von Silbercarbonat, der sich nach wenigen Augenblicken unter Abscheidung von schwarzen Flocken und unter stürmischer Gasentwickelung zersetzt. Das Gas enthält gleich im ersten Moment neben Kohlensäure reichlich Sauerstoff, eine Erscheinung, die nicht sehr dafür spricht, dass sich, wie Berthelot annimmt, anfangs eine, wenn auch nur einen Moment beständige Verbindung Ag_2O_2 bildet. Der schwarze Niederschlag enthält Silbercarbonat, welches wahrscheinlich wegen oberflächlicher Versilberung der Einwirkung des Hydroperoxyds entzogen wird, und entwickelt daher bei der Behandlung mit einer Säure Kohlensäuregas.

Was Berthelot für ein Gemenge von metallischem Silber und Silbersesquioxyd gehalten hat, war daher möglicher Weise ein Gemenge von Silber und Silbercarbonat, und musste dann mit Schwefelsäure ein Gas entwickeln. Hiermit steht allerdings im Widerspruch, dass Berthelot in seiner ersten Arbeit angiebt, das Silbersesquioxyd verliere beim Trocknen den überschüssigen Sauerstoff; wir vermögen hierfür keine Erklärung zu geben.

Indem wir nun zu der Besprechung des neuen Versuches von Berthelot übergehen, haben wir zunächst Einwendungen gegen die Behandlung des Filtrats zu machen. Er beabsichtigte, durch ein Experiment zu entscheiden, ob der Sauerstoff nach unserer Theorie in Form einer übersättigten Lösung vorhanden sei. Die Flüssigkeitsmenge betrug 40—50 ccm, das Volumen des in derselben gelösten Sauerstoffgases hätte nach unseren Versuchen etwa 15 ccm betragen müssen. Um zu sehen, ob dies richtig ist, filtrirte Berthelot die Flüssigkeit von dem Niederschlage ab und schloss aus dem Umstande, dass er nur 1 ccm Sauerstoff enthielt, auf die Unrichtigkeit unserer Theorie.

Er beachtete dabei nicht, dass durch Filtriren einer übersättigten Lösung eines in Wasser schwer löslichen Gases dieses so gut wie ganz in Freiheit gesetzt werden muss.

Den Niederschlag, der nach ihm 10 ccm Sauerstoff entwickeln sollte, füllte er mit dem Filter in ein Rohr ein. Er erhielt nur

5 ccm, unterliess aber trotzdem die Untersuchung, ob das Gas auch wirklich Sauerstoff und nicht etwa ein Gemenge von Kohlensäure und Luft gewesen ist. Die Kohlensäure konnte nach dem oben Gesagten von der Anwendung einer kohlensäurehaltigen Natronlauge herrühren und die Luft von den Poren und Falten des Filters herstammen.

Wir kommen daher schliesslich zu dem Resultat, dass es Berthelot weder in der jetzigen noch in den früheren Veröffentlichungen gelungen ist, einen stichhaltigen Beweis dafür beizubringen, dass bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Silberoxyd ein höheres Oxyd des Silbers entsteht, welchem die Eigenschaft zukommt, mit verdünnter Schwefelsäure Sauerstoff zu entwickeln.

428. F. Mylius und R. Dietz: Uranylchlorid und Wasser.

[Mittheilung aus der Physikal.-Techn. Reichsanstalt.]

(Eingeg. am 26. Juli 1901; vorgetr. i. d. Sitzung am 8. Juli von Hrn. F. Mylius.)

Die gelben Krystalle des Uranylchlorids, UO_2Cl_2, von Pèligot, welches man durch Glühen von Uranoxydul im Chlorstrom erhält, sind an der Luft zerfliesslich und in Wasser leicht löslich.

Zu der gleichen Lösung gelangt man durch Auflösen von gelber Uransäure H_2UO_4 in der äquivalenten Menge Salzsäure.

Bei dem Verdunsten trocknet die wässrige Lösung des Uranylchlorids nach Arfvredson zu einem amorphen, sehr zerfliesslichen Rückstand ein, nach Lecany bilden sich darin einige sehr zerfliessliche Nadeln, welche Lakmus kaum röthen, nach Klaproth gelbgrüne, an der Luft verwitternde, in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche, tafelförmige Krystalle[1]).

Es liegt hier offenbar eine hydratische Form des Uranylchlorids vor, dessen Zusammensetzung bis jetzt nicht näher bekannt ist.

Kürzlich hat Aloy[2]) aus stark salzsaurer Lösung des Uranylchlorids durch Abkühlen auf -10^0 spiegelnde Krystalle von grosser Veränderlichkeit erhalten, für welche er die Zusammensetzung UO_2Cl_2, HCl, $2H_2O$ fand. Da man auf die Vermuthung kommen könnte, das Aloy'sche Präparat sei mit den von Klaproth erhaltenen Krystallen identisch, so möchten wir einige Beobachtungen anführen, nach welchen diese Annahme unzulässig ist.

[1]) Gmelin-Kraut, Handbuch II, 2, 404.
[2]) Aloy, Bull. soc. chim. 1901, 154.

Als Ausgangsmaterial diente reine Uransäure, H_2UO_4, welche man am besten nach der Vorschrift von Berzelius[1]), durch Erhitzen von Uranylnitrat und Auskochen des basischen Rückstandes mit Wasser, als gelbes Pulver erhält.

Die Lösung von Uransäure in verdünnter Salzsäure liefert bei dem Verdunsten auf dem Wasserbade eine gelbe krystallische Masse von wenig gleichmässigem Aussehen; ebensowenig einheitlich erschien der Krystallbrei, welchen die Lösung bei der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure hinterliess. Eine kleine Probe desselben, abermals mit starker Salzsäure erwärmt, lieferte bei dem Verdunsten auf dem Uhrglase im Exsiccator grünliche Kryställchen, welche, in eine grössere Portion der concentrirten Lösung eingepflanzt, zu ansehnlichen Prismen von einheitlichem Charakter auswuchsen. Dieselben wurden durch Abpressen zwischen Filtrirpapier von der anhaftenden Mutterlauge befreit und nach dem Trocknen im Exsiccator analysirt. Hierbei ergab sich die Zusammensetzung $UO_2Cl_2 + 3H_2O$.

	Theorie		Versuch
UO_2	271.5	68.49	68.17 pCt.
Cl_2	70.9	17.89	17.63 »
$3H_2O$	54.0	13.62	14.20 »
	396.4	100.00	

Die Bestimmmung des Urans geschah durch Eindampfen der Substanz mit Ammoniak und Glühen des Rückstandes im Wasserstoffstrome, wobei UO_2 zurückbleibt. Das Chlor wurde durch Fällen mit Silbernitrat, das Wasser indirect bestimmt.

Das Trihydrat des Uranylchlorids bildet gelbgrüne, fluorescirende, doppelbrechende, schiefwinkelige Prismen, welche an der Luft zerfliesslich sind und sich äusserst leicht in Wasser, aber auch in Alkohol und in Aether lösen; sie stimmen also in dieser Hinsicht mit den Krystallen von Klaproth überein.

Ein Gewichtstheil der Substanz braucht bei 18° nur 0.134 Gewichtstheile Wasser zur Bildung einer gesättigten Lösung, welche 76.2 pCt. UO_2Cl_2 oder 88.2 pCt. $UO_2Cl_2 + 3H_2O$ enthält; die Lösung ist gelbgrün, viscos wie Oel und hat das hohe spec.-Gew. 2.740. Glasstücke schwimmen darauf, was man bei wenigen Salzlösungen beobachten kann.

Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur zu.

Die getrockneten Krystalle können ohne wesentliche Veränderung auf 100° erhitzt werden; bei dem Erwärmen auf höhere Temperatur entweicht neben Wasser auch Chlorwasserstoff und später Chlor. Der braunschwarze Körper, welcher jenseits 400° zurückbleibt, enthält jedenfalls Uranoxyd.

[1]) Berzelius, Jahresbericht 24, 118.

Lässt man auf die wässrige Lösung des grünen Trihydrates Natronlauge wirken, so löst sich der anfangs gebildete Niederschlag wieder auf, wobei sich die Lösung intensiv gelb färbt, bis endlich eine bleibende Trübung und ein Niederschlag von Natriumuranat erfolgt. Die noch klare Flüssigkeit liefert bei dem Eindampfen Krystalle von Chlornatrium und einen gelben Syrup, welcher zum Firniss eintrocknet, ohne zu krystallisiren. Hinsichtlich der Wirkung des Ammoniaks sind ähnliche Beobachtungen schon von Ordway[1]) gemacht worden.

Soeben wurde bemerkt, dass das Krystallwasser sich nicht wieder vom Uranylchlorid trennen lässt, ohne dass eine Zersetzung desselben eintritt. In den Lösungen tritt diese Zersetzung als eine durch das Wasser bewirkte Hydrolyse hervor.

Die Lösung reagirt sauer auf Lakmus und auf Congoroth; wird sie verdunstet, so treten bereits bei Zimmertemperatur Salzsäuredämpfe auf; bei 100° machen sie sich durch den Geruch leicht bemerkbar; eine kräftige Wirkung der Hydrolyse wird jedoch erst durch wiederholtes Eindampfen oder durch eine dauernde Berührung des Rückstandes mit Wasserdampf erzielt.

Chloruransäure.

Neben der Salzsäure tritt als zweites Product der Hydrolyse eine citronengelbe Substanz auf, welche aus dem syrupdicken Abdampfrückstande in sehr kleinen, platten Nadeln krystallisirt und welche, wie die grüne Substanz, leicht in Wasser löslich, jedoch zum Unterschiede davon an der Luft nicht zerfliesslich ist; in Alkohol löst sie sich schwieriger; vermuthlich sind die anfangs erwähnten, von Lecany beobachteten gelben Nadeln damit identisch.

Ueber Chlorcalcium getrocknet, ergaben die Krystalle bei der Analyse folgende Werthe:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	
UO_3	287.5	79.87	80.01	80.20	pCt.
HCl	36.5	10.13	10.21	10.76	»
$2H_2O$	36	10.00	9.43	—	
	360.0	100.00			

Das Krystallwasser tritt bei dem Erwärmen der Substanz auf 150° aus, ohne dass eine anderweitige Zersetzung bemerkt wird; diese erfolgt, im Sinne des Auftretens von Salzsäure und Chlor, erst bei wesentlich höherer Temperatur.

Durch die Hydrolyse ist das Uranylchlorid UO_2Cl_2 also in eine chlorärmere Substanz, $HUO_3Cl + 2H_2O$, übergeführt worden, welche

[1]) Ordway, Jahresbericht 1858, 115.

zu jenem in der Beziehung steht, wie die Chlorsulfonsäure, HSO_3Cl, zum Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2.

Die Bezeichnung Chloruransäure könnte dieser Analogie Rechnung tragen. Es ist aber zu bemerken, dass die gelben Krystalle sich keineswegs wie eine Säure verhalten; blaues Lakmuspapier wird durch die Lösung kaum roth gefärbt, und es ist nicht gelungen, Metallderivate der Substanz zu erzeugen.

Eine wässrige Lösung vermag etwa $^7/_8$ der Alkalimenge aufzunehmen, welche eine einbasische Säure erfordern sollte; ein weiterer Zusatz von Alkali ergiebt gelbe Niederschläge, in denen kein Chlor nachweisbar ist; die eingedampften gelben Lösungen lieferten meist leicht lösliche, amorphe Rückstände.

Die Chloruransäure erleidet zwar mit Wasser nur eine geringe Hydrolyse, aber das Chlor wird durch Silbernitrat sogleich gefällt.

Gelöste Uransäure.

Durch die Anwendung von Silberoxyd sollte es möglich sein, die Spaltung der Substanz zu vollenden und das neben dem Chlorsilber auftretende chlorfreie Reactionsproduct zu isoliren.

In Berührung mit einer fünfprocentigen Lösung der Chloruransäure erfolgt die Umwandlung des Silberoxyds in Silberchlorid anfangs sehr schnell, später etwas langsamer. Die Filtration vor der völligen Umlagerung ergiebt eine gelbe Flüssigkeit von adstringirendem Geschmack, welche Eiweiss fällt und den blauen Lakmusfarbstoff kaum roth färbt. Sie ist als eine übersättigte Lösung der Uransäure zu betrachten.

Bei 0^0 ist die Lösung längere Zeit haltbar; bei Zimmertemperatur trübt sie sich aber im Laufe mehrerer Tage unter Abscheidung gelber chlorfreier Uransäure von der Zusammensetzung $H_2UO_4 + H_2O$, deren Wassergehalt sich bei 100^0 langsam verflüchtigt. (Gefunden bei indirecter Bestimmung 5.38, berechnet 5.56 pCt. Wasser.)

Bei dem Erwärmen der Lösung setzt sich der Niederschlag sogleich ab, bei dem Verdampfen derselben in kühler Luft findet man ihn im Rückstande. Man könnte hier von »colloïdaler Uransäure« sprechen, wenn es gelungen wäre, die Lösung von der Salzsäure völlig zu befreien; dies war jedoch nicht der Fall; immer blieb ein kleiner Rest davon nachweisbar, welcher sich auch unter Zuhülfenahme der Dialyse nicht entfernen liess.

Ein Ueberschuss von Silberoxyd entreisst zwar der Lösung den Rest der Salzsäure, allein zugleich scheidet sich gelbe Uransäure ab, welche zur Bildung von braunem Silberuranat führt. Das Filtrat enthält dann kaum noch feste Bestandtheile.

Graham hat die Mineralsäuren aus den hydratischen Uranylverbindungen durch Dialyse zu entfernen vermocht, allein dies geschah

bei Gegenwart von Zucker, welcher bei der Uransäure verblieb, und es scheint daher, als sei es nicht möglich, die Uransäure in der colloïdalen Form herzustellen. Zwar gelingt, wie unsere Beobachtung zeigt, ohne Schwierigkeit die Bildung metastabiler Lösungen der Uransäure, allein dieselben enthalten ein anderes Lösungsmittel als Wasser; im gegenwärtigen Falle mag als solches verdünnte Salzsäure betrachtet werden.

Wahl der Formeln.

Die vorstehenden Ausführungen haben gezeigt, dass das Uranylchlorid nach der Vereinigung mit Wasser sich gegen chemische Agentien im Wesentlichen so verhält wie eine Mischung aus Uransäure und Salzsäure. Dasselbe gilt auch für das als Chloruransäure bezeichnete Zwischenproduct der Hydrolyse.

Die bisher angewandten Formeln bringen dieses Verhalten nicht zum Ausdruck; sie sind dem Vergleiche der Verbindungen hinderlich und lassen insbesondere nicht den Grund erkennen, weshalb die höhere Chlorirungsstufe drei, die niedrigere zwei Mol. Krystallwasser bindet.

In Anbetracht des Umstandes, dass in den vorliegenden hydratischen Producten das Wasser fester gebunden erscheint als das Chlor, und dass hier offenbar salzartige Producte vorliegen, als deren basischer Bestandtheil die sogenannte Uransäure zu betrachten ist, möchten wir den bisher genannten Formeln eine etwas veränderte Schreibweise gegenüberstellen, welche die Beziehung der Verbindungen zu einander in ein klareres Licht setzt:

$UO_2Cl_2 + 3H_2O$ = Zweifach salzsaures Uranylhydrat, $H_4UO_5, 2HCl$
$HUO_3Cl + 2H_2O$ = Einfach » » , H_4UO_5, HCl
$H_2UO_4 + H_2O$ = Uranylhydrat, H_4UO_5.

Diese Schemata sollen lediglich die Thatsache ausdrücken, dass das Urantrioxyd in der isolirbaren hydratischen Form die Fähigkeit hat, sich mit einem und mit zwei Molekülen Chlorwasserstoff locker zu verbinden.

Nach der Analogie anderer Metallverbindungen muss man diese Salze als basische bezeichnen; sie unterliegen um so leichter der hydrolytischen Spaltung, je mehr der Säureantheil in ihnen vorwaltet.

Dass die Aufnahmefähigkeit für Chlorwasserstoff in dem hydratischen Uranylchlorid noch nicht erschöpft ist, zeigt die besonders leicht zersetzbare Verbindung $H_2UO_4, 3HCl$ von **Aloy**, welche 1 Molekül Wasser weniger enthält als unsere Verbindungen.

Unbekannte, in höherem Grade basische Producte sind in der mit Silberoxyd behandelten gelben Lösung enthalten, aus welcher so leicht die freie Base zur Abscheidung gelangt.

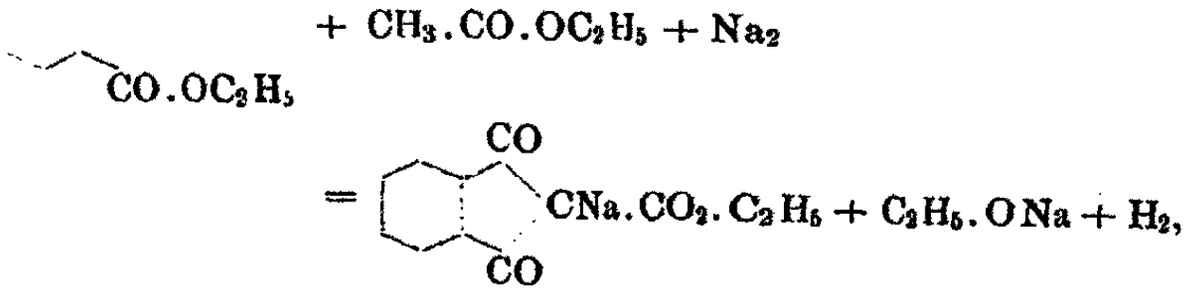
Charlottenburg, den 10. Juli 1901.

429. Fritz Ephraim: Synthese von Indacenderivaten.

[Aus dem I. Universitätslaboratorium zu Berlin.]

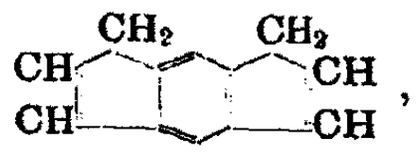
(Eingegangen am 6. August 1901.)

Mit Hülfe der Reaction von Wislicenus und Kötzle[1]),



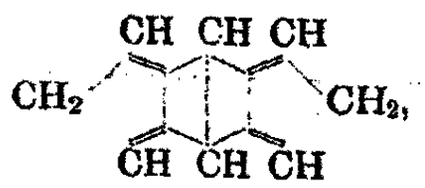
gelingt es, aromatische Orthodicarbonsäuren in Derivate des Hydrindens überzuführen.

Verwendet man nun aromatische Säuren, welche zwei Mal je zwei Carboxylgruppen in Orthostellung haben, wie z. B. die Pyromellithsäure (1.2.4.5-Benzoltetracarbonsäure), so muss man zu einem Ringsystem gelangen, welches aus einem Sechsring mit zwei daran haftenden Fünfringen besteht. Der zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff,



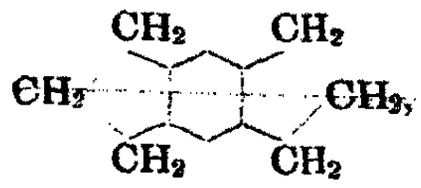
sei wegen seiner Aehnlichkeit mit Inden einerseits und Anthracen andererseits Indacen genannt; es sei jedoch darauf hingewiesen, dass noch zwei Isomere des Indacens,

und



denkbar sind, von denen jedoch bis jetzt keine Derivate erhalten wurden.

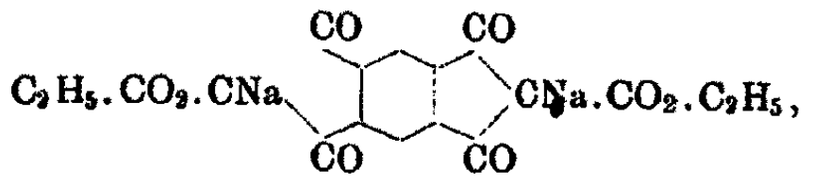
Das dem Hydrinden entsprechende Hydrindacen,



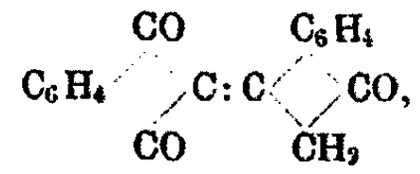
ist natürlich für alle drei Formen identisch.

[1]) Diese Berichte 20, 593 [1887]; Ann. d. Chem. 246, 347; 252, 72.

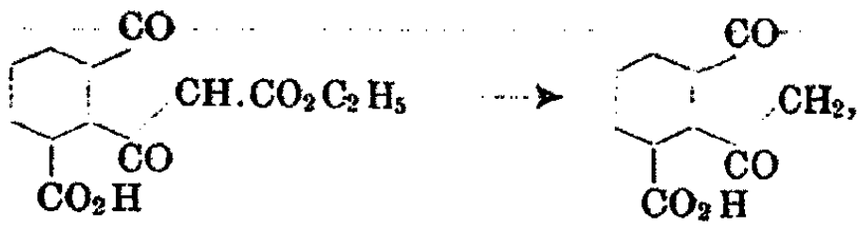
Das aus Pyromellithsäureester, Natrium und Essigester entstehende Natriumsalz,



ist demgemäss als Natriumsalz des Tetraketohydrindacendicarbonsäureesters zu bezeichnen. Aus diesem muss man durch Abspaltung der Seitenketten und Reduction das Hydrindacen selbst gewinnen können. Während aber der entsprechende, sich von der Phtalsäure ableitende Diketohydrindencarbonsäureester mit grösster Leichtigkeit schon beim Stehen in ätherischer Lösung über schwefelsäurehaltigem Wasser verseift wird und darauf durch Kohlensäureabspaltung von selbst in Diketohydrinden, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH_2$, übergeht[1]), gelingt diese Ueberführung beim Tetraketohydrindacendicarbonsäureester nicht. Dieser Körper ist nämlich in Aether wie in Wasser, wenigstens in der Kälte, ganz unlöslich; beim Erwärmen mit schwefelsäurehaltigem Wasser dagegen tritt zwar Verseifung und Kohlensäureabspaltung ein, aber die Reaction verläuft sofort weiter. Es scheiden sich nämlich schwarze Flocken eines in Alkali mit intensiv tintenblauer Farbe löslichen Körpers ab, der seinem Verhalten nach jedenfalls dem aus Diketohydrinden auf ähnliche Weise entstehenden Bindon,



entspricht. — Als Analogie dazu sei angeführt, dass sich auch aus dem entsprechenden Derivat der Hemimellithsäure keine Diketohydrinden-*o*-carbonsäure erhalten liess,

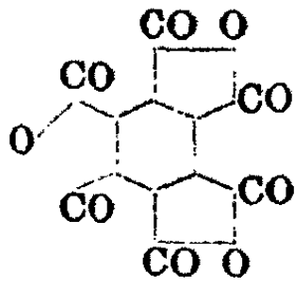


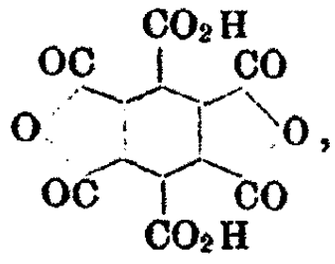
ohne dass dabei sofortige Weitercondensation stattfand[2]). In jenem Falle war aber wenigstens die Isolirung des Dioxims möglich.

Leider ist die Pyromellithsäure ein so schwer zugängliches Material, dass viele Variationen des Verfahrens nicht vorgenommen werden konnten. Man gewinnt sie bekanntlich am Besten durch Destilliren mellithsaurer Salze mit Vitriolöl. Die Ausbeute lässt aber sehr viel zu wünschen übrig, und nur bei Anwendung von höchstens 1 g

[1]) Ann. d. Chem. 246, 352. [2]) Diese Berichte 31, 2087 [1898].

mellithsauren Salzes und bei 5—6-stündigem Destilliren gelang es mir, die von Baeyer als höchste angegebene Ausbeute von 40 pCt. zu erreichen. Auch die Destillation im Vacuum hatte keinen besseren Erfolg. — Vielleicht lässt sich die mangelhafte Ausbeute theilweise dadurch erklären, dass sich unter der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Mellithsäure anfänglich zwei Anhydride bilden,

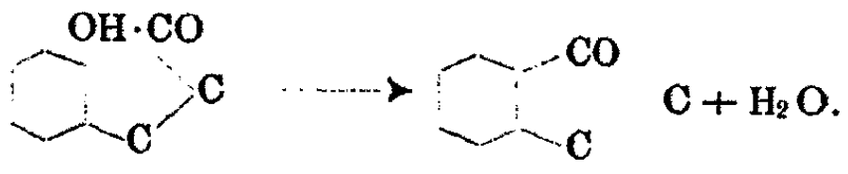




von denen natürlich nur das zweite zwei Moleküle Kohlensäure abspalten kann, während das erste bei der Destillation völlig zerstört wird.

Da es demnach nicht möglich war, ohne einen grossen Aufwand von Zeit genügende Mengen Pyromellithsäure darzustellen, so versuchte ich, leider vergeblich, das Cyanid der Säure aus Tetrabrombenzol und Cyankalium synthetisch zu erhalten. Ein solcher Versuch schien nicht aussichtslos, da bekanntlich eine Anhäufung negativer Gruppen die an den Benzolkern gebundenen Halogenatome beweglicher macht. Längeres Erhitzen von 1.2.4.5-Tetrabrombenzol mit Cyankalium im Rohr auf 400° führte jedoch noch zu keiner bemerkenswerthen Umsetzung. Das Tetrabrombenzol wurde fast quantitativ zurückgewonnen. Bei 450° dagegen verkohlte die ganze Masse.

Aus diesen Gründen wurde der schwierige Weg mit Hilfe der Synthese von Wislicenus zu Indacenderivaten zu gelangen, mit einem anderen vertauscht, für den das Ausgangsmaterial leichter zugänglich war: Bekanntlich gehen zahlreiche Derivate der Zimmtsäure und Hydrozimmtsäure, wenn man sie in Schwefelsäure löst, unter Wasserabspaltung in Indonderivate über:



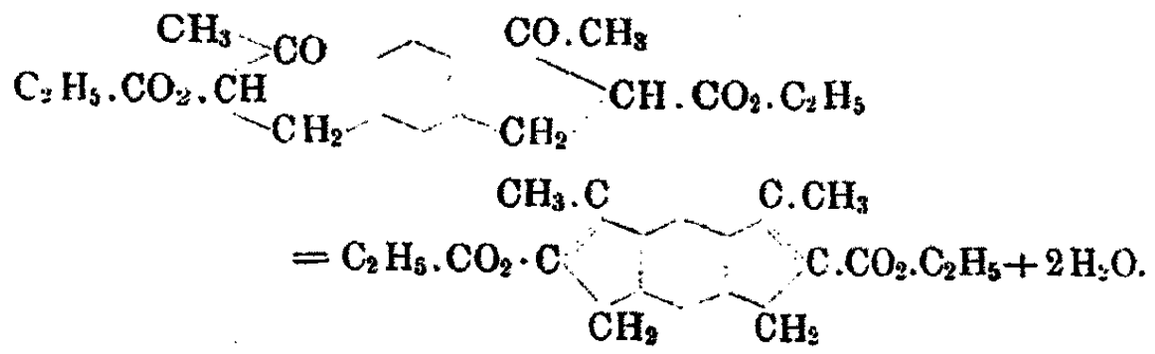
Eine grössere Reihe von derartigen Säuren geht jedoch diese Reaction nicht ein [1]). Nach den ausführlichen Untersuchungen v. Miller's und seiner Schüler ist das Eintreten der Indoncondensation in hohem Maasse von Charakter und Stellung des Substituenten im Benzolring abhängig. So begünstigt z. B. Halogen im Kern die In-

[1]) vergl. die Zusammenstellung diese Berichte 23, 1887 [1890].

donbildung, während Amid dieselbe vollkommen verhindert. Andererseits liefern mehrere *m*-Derivate Indone, während die entsprechenden *p*-Derivate kein Indon geben. Die sehr ähnliche Bildungsweise der Indone aus Zimmtaldehyden findet z. B. nur bei *m*-Aldehyden, niemals bei *p*-Aldehyden statt[1]). Auch sei darauf hingewiesen, dass die Cumarinsynthese von v. Pechmann und Duisberg, welche ziemliche Aehnlichkeit mit der v. Miller'schen Indonsynthese hat, gleichfalls nur bei *m*-Dioxybenzolen befriedigende Resultate liefert[2]).

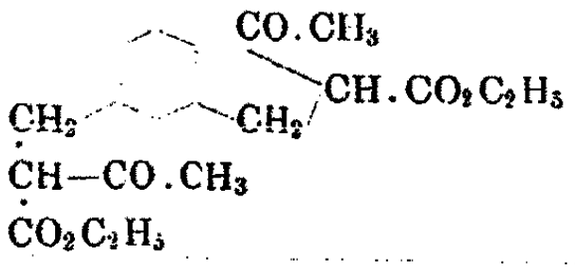
Es ist daher erklärlich, dass eine grössere Anzahl von Phenylen-Acrylsäuren und -Propionsäuren, die ich vorläufig untersucht habe, nicht wie gewünscht reagirten. Glatt und in vorzüglicher Ausbeute verläuft jedoch die Condensation bei Anwendung von *m*-Xylylendiacetessigester nach der Gleichung:

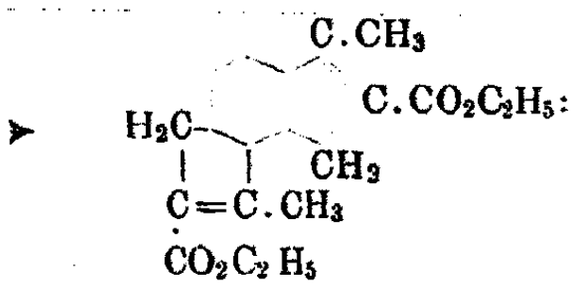
I.



Es wäre allerdings auch theoretisch möglich, dass der Ringschluss zu einem phenanthrenähnlichen Körper führe:

II.





es dürfte jedoch in der reichen Litteratur über ähnliche Synthesen kein Beispiel für einen Ringschluss nach Schema II bekannt sein, der Ring schliesst sich vielmehr stets so, dass das zum *m*-Substituenten in *p*-Stellung befindliche Wasserstoffatom in Reaction tritt.

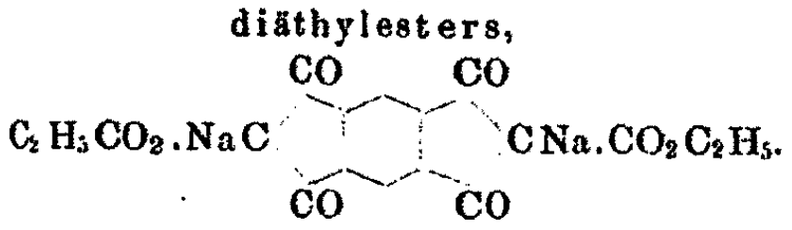
[1]) Diese Berichte **22**, 1831 [1889]. [2]) Diese Berichte **17**, 2136 [1884].

Experimenteller Theil.

I. Darstellung von Hydrindacenderivaten aus Pyromellithsäureester.

Die zur Darstellung der Pyromellithsäure nöthige Mellithsäure wurde nicht aus Honigstein gewonnen, sondern nach dem neuen Verfahren von Dickson und Easterfield[1]) aus Holzkohle durch Oxydation mit Salpetersäure und Kaliumchlorat dargestellt. Theilweise wurde direct das aus der Oxydationslösung mit Baryumchlorid gefällte Baryumsalz zur Destillation mit Schwefelsäure benutzt.

Natriumsalz des Tetraketohydrindacen-dicarbonsäurediäthylesters,



2 g Pyromellithsäureäthylester werden mit 0.5 g drahtförmigem Natrium auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und im Laufe von 1½—2 Stdn. 2 g Essigester zugetröpfelt. Sobald alles Natrium in Lösung gegangen ist, wird das dunkelgrüne, schmierige Reactionsproduct noch lauwarm mit Aether durchgerührt, und dieser mehrmals decantirt und erneuert, bis das Reactionsproduct völlig in ein orangefarbenes Pulver übergegangen ist. Dieses Rohproduct entsteht in fast quantitativer Ausbeute. Zur weiteren Reinigung wird es erst mit Alkohol, dann mit kaltem Wasser gewaschen und schliesslich mit wenig Wasser etwa fünf Minuten gekocht. Abfiltrirt und getrocknet, stellt es ein ziegelrothes Pulver dar, das sich in Wasser schwer löst.

0.1492 g Sbst. (getr. bei 110°): 0.0514 g Na_2SO_4.

$C_{18}H_{12}O_8Na_2$. Ber. Na 11.44. Gef. Na 11.19.

Tetraketohydrindacen-dicarbonsäurediäthylester.

Zur Darstellung des freien Esters wurden 0.3 g seines analysenreinen Natriumsalzes in etwa 25 ccm heissen Wassers gelöst und zu der erhaltenen Lösung etwas Schwefelsäure gesetzt. Die Säure fällt sofort in rothen Flocken aus, die in Wasser wie in Aether unlöslich sind. In Anbetracht der geringen Materialmenge musste von einer weiteren Reinigung zur Analyse abgesehen werden. Die Substanz stellt, im Exsiccator getrocknet, ein rothes Pulver dar. Sie verkohlt beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen.

0.1575 g Sbst.: 0.3465 g CO_2, 0.0600 g H_2O.

$C_{18}H_{14}O_8$. Ber. C 60.33, H 3.91.

Gef. » 60.00, » 4.25.

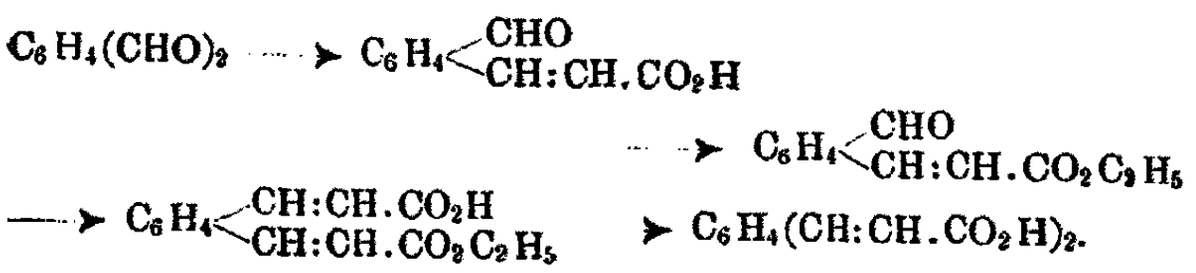
---

[1]) Proc. chem. soc. **1898**, 163.

II. Versuche zur Darstellung von Indacenderivaten aus *p*-Phenylen-Diacrylsäuren und Dipropionsäuren.

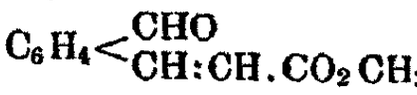
p-Phenylendiacrylsäure.

Diese Säure wurde zuerst von Löw[1]) aus dem Terephtalaldehyd mittels der Perkin'schen Reaction bereitet. Derselbe giebt an, dass es ihm auf keine Weise gelungen sei, gleichzeitig beide Aldehydgruppen in Reaction zu bringen, da sich das Natriumsalz der Aldehydzimmtsäure stets unlöslich ausschied. Er musste daher folgenden Umweg einschlagen:



Die Darstellung der Phenylendiacrylsäure gelingt aber in einer Operation, wenn man 10 g Terephtalaldehyd mit 20 g grob zerkleinertem Natriumacetat und 15 g Essigsäureanhydrid mischt, 7 Stunden auf 150° erhitzt, sodann weitere 15 g Essigsäureanhydrid zufügt, und nochmals 12 Stunden auf die gleiche Temperatur erhitzt. Das Reactionsproduct, eine feste Masse, wurde pulverisirt, mit Sodalösung extrahirt und mit Schwefelsäure ausgefällt. Die Ausbeute betrug 12 g. Davon waren etwa $^2/_3$ bereits in Phenylendiacrylsäure verwandelt, denn beim Extrahiren mit siedendem Eisessig hinterblieben etwa 7 g unlöslicher Substanz, welche alle Eigenschaften dieser Säure zeigten, während aus der heissen Eisessiglösung noch 3—4 g Aldehydzimmtsäure auskrystallisirten. Diese wurden nach Löw[2]) gleichfalls in *p*-Phenylendiacrylsäure übergeführt, jedoch wurde statt des Aldehydzimmtsäureäthylester der Methylester gewählt, der nicht erst als Oel, sondern gleich in fester Form gewonnen werden kann.

p-Aldehydzimmtsäuremethylester,



p-Aldehydzimmtsäure wird in der zehnfachen Menge Methylalkohol gelöst, Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und ca. 20 Stunden stehen gelassen. Die von einem geringen Niederschlag abfiltrirte Lösung wird in Wasser gegossen, wobei der Ester in guter Ausbeute flockig ausfällt. Er wird abfiltrirt, zur Reinigung nochmals in Methylalkohol gelöst und mit Sodalösung gefällt. Feine, weisse Nadeln, aus Aether viereckige Kryställchen vom Schmp. 82—83°.

[1]) Ann. d. Chem. 231, 374. [2]) loc. cit.

0.1614 g Sbst.: 0.4125 g CO_2, 0.0805 g H_2O.

$C_{11}H_{10}O_3$. Ber. C 69.47, H 5.26.
Gef. » 69.70, » 5.51.

Die *p*-Phenylendiacrylsäure wurde auf ihre Fähigkeit zur Indonbildung untersucht, da bekanntlich auch einige Zimmtsäuren, die nicht in der Seitenkette, sondern nur im Kern substituirt sind, diese Reaction geben. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit prächtig kirschrother Farbe auf, giesst man aber die Lösung in Wasser, so fällt sie unverändert wieder in Flocken aus.

Tetrabrom-*p*-phenylendipropionsäure, $C_6H_4(CHBr.CHBr.CO_2H)_2$.

Löw hat bereits constatirt, dass sich *p*-Phenylendiacrylsäure mit Brom verbindet. Die Darstellung des Bromadditionsproductes geschieht am besten in der Weise, dass man in einem Stöpselfläschchen Phenylendiacrylsäure mit soviel Brom übergiesst, als zu ihrer Durchfeuchtung nothwendig ist. Es tritt alsbald gelinde Erwärmung ein. Nach einigen Stunden wird das überschüssige Brom verdunstet. Der schwach gelbliche Rückstand ist alsdann fast völlig in Methylalkohol löslich, aus dem er beim Verdunsten in feinen Nädelchen auskrystallisirt. Als farbloses, weisses Pulver erhält man die Tetrabromsäure durch Fällen der alkoholischen Lösung mit möglichst wenig Wasser. Schmelzpunkt nicht ganz scharf 251°. Die Ausbeute ist sehr gut. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich die Tetrabromsäure nicht, bei geringem Erwärmen geht sie unter Zersetzung und Entwickelung von schwefliger Säure in Lösung. Indonbildung konnte nicht constatirt werden.

Zum Vergleich untersuchte ich die meines Wissens noch nicht auf Indonbildung geprüfte Dibromhydrozimmtsäure in gleicher Richtung. Auch sie bleibt selbst bei wochenlangem Stehen mit concentrirter Schwefelsäure ungelöst. Erwärmt man, so beginnt sie, sich bei etwa 70° langsam zu lösen, rascher bei höherer Temperatur, jedoch unter lebhaftester Brom- und Bromwasserstoff-Entwickelung, sodass eine Reaction in gewünschtem Sinne sicherlich nicht, oder nur in äusserst geringem Maasse stattfindet.

p-Phenylendibromdiäthylen, $C_6H_4<^{CH:CHBr}_{CH:CHBr}$.

Bekanntlich giebt Dibromhydrozimmtsäure beim Kochen mit Soda Bromstyrol und einige andere Zersetzungsproducte. Eine solche Reaction tritt bei der Tetrabrom-*p*-phenylendipropionsäure sehr leicht ein. 2 g dieser Säure sollten durch Ueberführen in ihr Natriumsalz gereinigt werden. Nachdem sie sich fast klar in verdünnter Sodalösung gelöst hatten, begann bereits in der Kälte eine allmähliche

Kohlensäureentwickelung, die auf dem Wasserbade in kurzer Zeit beendigt war. Dabei schied sich ein gelblicher Körper aus, der aus heissem Alkohol in flimmernden, weissen, oft zu Schüppchen zusammengesetzten Nädelchen krystallisirte und nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 135° schmolz. Der Analyse nach ist der Körper *p*-Phenylendibromdiäthylen.

0.1511 g Sbst.: 0.1965 g AgBr.

$C_{10}H_8Br_2$. Ber. Br 55.24. Gef. Br 54.93.

Die Ausbeute betrug nur etwa 40 pCt. der Theorie, wahrscheinlich bilden sich, wie bei der Dibromhydrozimmtsäure, noch zahlreiche Nebenproducte. Die Substanz verflüchtigt sich bereits langsam unter ihrem Schmelzpunkt. 0.3 g verloren bei 50° stündlich etwa 1 mg.

Ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Darstellung von *p*-Phenylendipropionsäuren bietet sich in Kipping's *p*-Xylylendichlormalonsäureester[1]),

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CCl(CO_2C_2H_5)_2\\CH_2.CCl(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix}.$$

Zuerst wurde der Ester selbst auf sein Indonbildungsvermögen untersucht. Er löst sich schon in schwach erwärmter Schwefelsäure, fällt aber selbst aus auf 150° erhitzter Säure beim Eingiessen in Eiswasser unverändert wieder aus. Ebenso tritt bei 48-stündigem Stehen der Schwefelsäurelösung keine Veränderung ein, doch ist es bemerkenswerth, dass der so behandelte Ester alsdann in charakteristischen, vorher nicht beobachteten, lanzettförmigen Nädelchen aus Alkohol krystallisirt; der Schmelzpunkt sowie das Product der Verseifung sind jedoch unverändert. Auch in Phosphoroxychlorid löst er sich in der Kälte, wird jedoch selbst beim Aufkochen nicht verändert; ebenso bleibt Kochen mit Essigsäureanhydrid wirkungslos. Stundenlang auf 150° erhitzt, bleibt er unverändert, bei etwa 225° zersetzt er sich langsam unter Abspaltung von Salzsäure. Aus dem Syrup, welcher dabei hinterblieb, konnte ein definirbares Product nicht erhalten werden.

p-Xylylendichlormalonsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CCl(CO_2H)_2\\CH_2.CCl(CO_2H)_2\end{matrix}$.

5 g Aetzkali werden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und in einer Kältemischung gekühlt. Dazu wurde allmählich eine lauwarme alkoholische Lösung von 4.7 g *p*-Xylylendichlormalonsäureester gefügt, worauf in kurzer Zeit das schneeweisse Kaliumsalz der Xylylendichlormalonsäure in quantitativer Ausbeute ausfiel. Man erhält dasselbe in schönen durchsichtigen Nadeln, frei von Kaliumcarbonat, wenn man die wässrige Lösung mit Essigsäure neutralisirt und das

[1]) Diese Berichte 21, 33 [1888].

15-fache Volumen Alkohol zusetzt. Das dabei als Oel ausfallende Kaliumsalz erstarrt in einigen Stunden.

0.1530 g Sbst. (getr. bei 120°): 0.0998 g K_2SO_4.

$C_{14}H_8O_8K_4Cl_2$. Ber. K 29.38. Gef. K 29.22.

Zur Darstellung der freien Säure wird das Kaliumsalz in Wasser gelöst, Salzsäure zugesetzt, zweimal mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet. Die Säure hinterbleibt als dicker Syrup, der bald zu Krystallen erstarrt. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und schmilzt bei 179° unter heftiger Kohlensäureentwickelung.

0.1485 g Sbst. (getr. bei 110°): 0.1141 g AgCl.

$C_{14}H_{12}O_8Cl_2$. Ber. Cl 18.73. Gef. Cl 19.00.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure nicht, in schwach erwärmter ohne Veränderung. Beim Eintragen in stärker erwärmte Schwefelsäure spaltet sie Kohlensäure ab, sodass diese Versuche mit den, mit

p-Phenylendichlorpropionsäure,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CHCl.CO_2H\\CH_2.CHCl.CO_2H\end{matrix},$$

angestellten identisch sind.

Diese Säure entsteht mit grosser Leichtigkeit und in fast quantitativer Ausbeute, wenn man *p*-Xylylendichlormalonsäure wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Die lebhafte Kohlensäureabspaltung ist rasch beendet, und *p*-Phenylendichlorpropionsäure hinterbleibt als schwach gelb gefärbtes, beim Erkalten erstarrendes Oel.

Zur Reinigung löst man sie in verdünntem Alkali, wobei eine geringe Menge eines Harzes hinterbleibt, kocht kurze Zeit mit Thierkohle und übersättigt mit Säure. Sie fällt dabei anfangs meist ölig aus, ebenso wie beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder heissem Wasser, erstarrt aber bald zu kleinen Krystallen vom Schmp. 165°. Sie ist leicht löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, löslich in heissem Wasser, sehr schwer löslich in Benzol, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff.

0.1677 g Sbst.: 0.3054 g CO_2, 0.0661 g H_2O. — 0.2700 g Sbst.: 0.4897 g CO_2, 0.1043 g H_2O. — 0.1443 g Sbst.: 0.1419 g AgCl.

$C_{12}H_{12}O_4Cl_2$. Ber. C 49.48, H 4.12, Cl 24.40.

Gef. » 49.67, 49.48, » 4.35, 4.26, » 24.33.

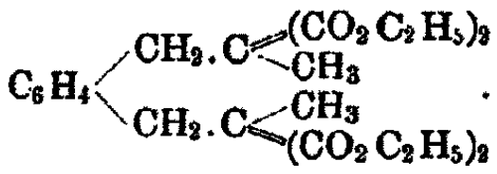
Beim Verreiben mit kalter concentrirter Schwefelsäure löst sie sich allmählich, beim Eintragen in auf 150° erwärmte sofort, fällt aber selbst nach 16-stündigem Stehen unverändert wieder aus; von 175° heisser Schwefelsäure wird die Säure, obgleich nur geringe Gasentwickelung stattfindet, lebhaft angegriffen. Das bei sofortigem Eingiessen in Eiswasser ausfallende, sehr schmierige Product erwies sich jedoch nach dem Aufnehmen mit Aether, mehrfachem Umfällen aus

der alkalischen Lösung mit Säure und schliesslichem mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol noch als unveränderte Phenylendichlordipropionsäure; bei einem zweiten Versuch, bei dem die Lösung nicht sofort, sondern erst nach etwa einer Minute in Wasser gegossen wurde, fiel mit Ausnahme ganz geringer Harzmengen überhaupt nichts aus.

Schliesslich wurde versucht, nach der Methode von Lanser[1]), welcher Dibromindon aus α-Dibromzimmtsäure durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid im Vacuum darstellte, einen Ringschluss herbeizuführen. Die Säure zersetzte sich jedoch beim Erhitzen im Vacuum, ohne überzudestilliren. —

Dieselben Versuche wurden auch mit den entsprechenden, statt des Chlors Methyl enthaltenden Säuren ausgeführt:

p-Xylylendimethylmalonsäureäthylester,



2.8 g Xylylendimalonsäureester, erhalten durch Reduction von Xylylendichlordimalonsäureester nach Kipping[2]), wurden in Alkohol gelöst, 0.3 g in Alkohol gelöstes Natrium dazugegeben und mit 2 g Jodmethyl versetzt. Die alkalische Reaction verschwindet bereits beim Stehen in der Kälte, rascher bei gelindem Erwärmen. Sobald Neutralisation eingetreten ist, giesst man in Wasser und extrahirt mit Aether; der Aether hinterlässt nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat und dem Verdampfen ein farbloses Oel, das leicht zu büschelförmig gruppirten Nadeln vom Schmp. 75° erstarrt.

0.1843 g Sbst.: 0.4310 g CO_2, 0.1279 g H_2O.

$C_{24}H_{34}O_8$. Ber. C 64.00, H 7.56.
Gef. » 64.03, » 7.70.

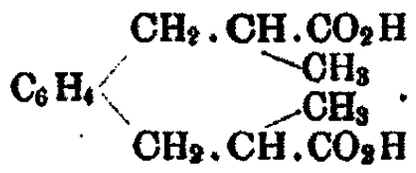
p-Xylylendimethylmalonsäure.

Zur Gewinnung dieser Säure ist es nicht nöthig, den Ester zu isoliren, sondern man versetzt direct die alkoholische Lösung desselben mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali und kocht kurze Zeit auf dem Wasserbade. Das Kaliumsalz scheidet sich in krystallinischen Krusten aus und kann nach einer halben Stunde abfiltrirt werden. Ausbeute quantitativ. Es wird wie das oben beschriebene Kaliumsalz der Xylylendichlormalonsäure durch Lösen in Wasser, Neutralisation mit Essigsäure und Ausfällen mit Alkohol gereinigt, fällt dabei zuerst ölig, erstarrt aber mit der Zeit zu langen,

[1]) Diese Berichte 32, 2477 [1899]. [2]) Diese Berichte 21, 34 [1888].

dünnen, weissen Nadeln. Diese wurden in Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure angesäuert. Die freie Säure fällt dabei nicht aus, sondern muss durch zehnmaliges Extrahiren mit Aether isolirt werden. Ein einziges Mal wurden allerdings, bei Anwendung einer höchst concentrirten Lösung, einige Krystalle erhalten, die bei 214—215° unter Gasentwickelung schmolzen und vielleicht die freie Säure darstellten, jedoch zur Analyse nicht ausreichten. Der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdunsten ein fast farbloses Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, sodass von einer Analyse abgesehen werden musste.

p-Phenylendiisobuttersäure,



Die ölige *p*-Xylylendimethylmalonsäure wurde mit etwa der 4-fachen Menge Wasser in ein Rohr eingeschlossen und unter mehrmaligem Ablassen des Druckes zuerst auf 120°, dann auf 150°, schliesslich auf 175° erhitzt, bis sich beim Oeffnen der Capillare kein Druck mehr zeigte. Das Rohr enthielt alsdann eine gelbliche, von etwas Oel durchtränkte Krystallmasse, während sich in dem überstehenden Wasser schön weisse Kryställchen abgesetzt hatten. Aus heissem Wasser lässt sich die Säure bequem umkrystallisiren, wobei eine geringe Menge eines braunen Harzes zurückbleibt. Sie bildet kleine unregelmässige Krystalle vom Schmp. 169°, ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

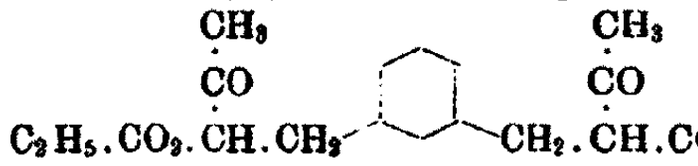
0.1950 g Sbst.: 0.4782 g CO_2, 0.1264 g H_2O.

$C_{14}H_{18}O_4$. Ber. C 67.20, H 7.20.
Gef. » 66.87, » 7.18.

Die Säure löst sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur farblos in concentrirter Schwefelsäure auf, fällt aber mit Wasser unverändert wieder aus. Beim Eintragen in auf 150° erhitzte Schwefelsäure löst sie sich sofort mit brauner Farbe. Beim Eintragen in Wasser fällt ein braunes, schmieriges Oel aus, das mit Wasserdämpfen nicht übergeht; es wurde mit Aether extrahirt und über Calciumchlorid stehen gelassen, das ihm auch die färbende Verunreinigung grösstentheils entzog. Beim Verdunsten hinterblieb ein schwach gefärbtes, sehr dickes Oel, das bei wochenlangem Stehen noch nicht erstarrte. Ueber die Natur dieses wahrscheinlich noch unreinen Productes können heute noch keine bestimmten Angaben gemacht werden; unveränderte *p*-Phenylendiisobuttersäure ist es jedenfalls nicht, da es sich in verdünntem Alkali nicht löst. In Aether, Alkohol und Benzol löst es sich leicht.

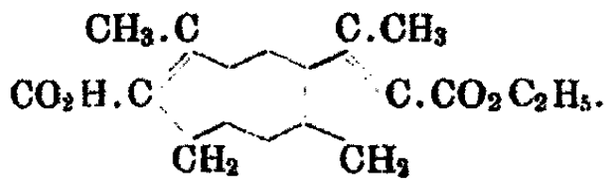
III. Darstellung von Indacenderivaten aus *m*-Xylylendiacetessigester.

m-Xylylendiacetessigester,



3.5 g Natrium werden in absolutem Alkohol gelöst und 17.1 g Acetessigester hinzugefügt. Hierzu setzt man in mehreren Portionen eine alkoholische Lösung von 20 g *m*-Xylylenbromid; die Umsetzung beginnt alsbald unter Ausscheidung von Natriumbromid und kann sich bis zum Sieden steigern; zum Schluss erwärmt man noch auf dem Wasserbade bis zum Eintritt neutraler Reaction. Alsdann giesst man die Masse in Wasser, wäscht den sich als Oel abscheidenden Xylylendiacetessigester mehrfach mit Wasser aus, nimmt ihn mit Aether auf und trocknet die ätherische Lösung über Chlorcalcium. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibt der Ester als schwach aromatisch riechendes, fast farbloses, dickflüssiges Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Bei dem Versuche, ihn unter 18 mm Druck zu destilliren, zersetzt er sich zu einem dicken Syrup, von dem später (S. 2793) ausführlicher die Rede sein soll. Dieselbe Zersetzung erleidet der Xylylendiacetessigester übrigens auch bei monatelangem Aufbewahren in nicht ganz reinem Zustande; auf die Analyse dieses Körpers musste daher verzichtet werden.

Dimethyl-Indacendicarbonsäuremonoäthylester,



Aehnliche Condensationen wurden bisher immer mit concentrirter Schwefelsäure vorgenommen. *m*-Xylylendiacetessigester liefert jedoch mit concentrirter Säure stark gefärbte Producte, die sich nur schwer reinigen lassen. Mit Hülfe verdünnter Schwefelsäure kommt man dagegen zu krystallisirbaren Producten. Am besten verdünnt man 85 Volumtheile der gewöhnlichen, etwa 95-procentigen Schwefelsäure mit 15 Volumen Wasser und lässt zwölf Gewichtstheile dieser Mischung mit einem Gewichtstheil *m*-Xylylendiacetessigester so lange bei Zimmertemperatur stehen, bis der auf Wasserzusatz ausfallende Niederschlag nicht mehr klebrig ist (24—48 Stunden). Der Ester geht dabei allmählich, zuerst unter gelinder Erwärmung, mit brauner Farbe in Lösung. Giesst man schliesslich in Eiswasser, so fallen weisse oder hellgraue Flocken aus, die sich, wenn man zum Kochen erhitzt, in ein bräunliches, deutlich krystallinisches Pulver verwandeln.

Da die nur etwa 80-procentige Schwefelsäure den Xylylendiacetessigester zwar vollkommen condensirt, aber nur zum Theil verseift, so besteht dieses Pulver grösstentheils aus Dimethylindacendicarbonsäuremonoäthylester. Zur Reinigung wird dieser Körper nach dem Abfiltriren in verdünntem Ammoniak gelöst und mit Säure in Fractionen gefällt. Die letzten Fractionen sind fast weiss und werden durch Umkrystallisiren aus sehr viel Wasser in mikroskopischen Nädelchen vom Schmp. 165—166° erhalten. Löslich in Eisessig, Aceton, Alkohol und Aether, sehr schwer in Wasser, nicht löslich in Benzol. Die Ausbeute überschreitet meist 80 pCt. der Theorie.

0.1586 g Sbst.: 0.4202 g CO_2, 0.0930 g H_2O. — 0.1790 g Sbst.: 0.4732 g CO_2, 0.1030 g H_2O.

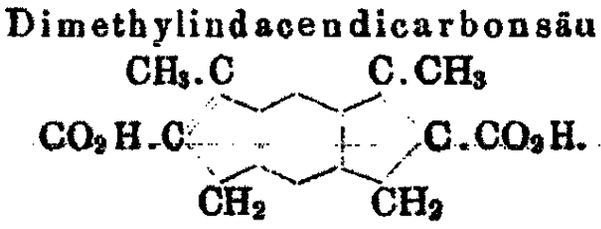
$C_{18}H_{18}O_4$. Ber. C 72.48, H 6.04.
Gef. » 72.19, 72.12, » 6.49, 6.37.

Das in Wasser leicht lösliche Kalium- und Natrium-Salz erhält man als flockige Niederschläge, wenn man zu der alkoholischen Lösung des Säureesters alkoholische Kali- oder Natron-Lauge zufügt. Das Ammoniumsalz ist auch in Alkohol löslich. In wässriger Lösung zersetzt es sich beim Kochen unter Abgabe von Ammoniak. Erdalkali- und Schwermetall-Salze fällen aus der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes flockige Niederschläge. Das Silbersalz z. B. besteht aus rein weissen Flocken, ist etwas in Wasser löslich und färbt sich am Licht, sowie beim Erwärmen violet. Zur Analyse wurde es im Vacuum getrocknet.

0.1275 g Sbst.: 0.0342 g Ag.

$C_{18}H_{17}O_4Ag$. Ber. Ag 26.73. Gef. Ag 26.82.

Dimethylindacendicarbonsäure,



In verdünnten Alkalilaugen ist Dimethylindacendicarbonsäuremonoäthylester leicht löslich, in concentrirten dagegen nicht. Setzt man daher zu einer schwach alkalischen Lösung dieses Körpers concentrirte Alkalilauge, so fällt das entsprechende Alkalisalz der Estersäure wieder aus. Jedoch findet dabei schon eine theilweise Verseifung statt, und man kann durch mehrfache Wiederholung dieser Operation fast reine Dicarbonsäure erhalten. Bequemer verfährt man jedoch in der Weise, dass man zu einer Lösung der Estersäure in verdünntem Alkali soviel concentrirtes Alkali zusetzt, dass gerade ein beim Schütteln nicht mehr verschwindender Niederschlag erscheint. Man kocht dann einige Stunden am Rückflusskühler, verdünnt mit Wasser und säuert an. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltrirt

und nach dem Trocknen mit Aether extrahirt, welcher unveränderten Ester sowie einige andere Verunreinigungen aufnimmt.

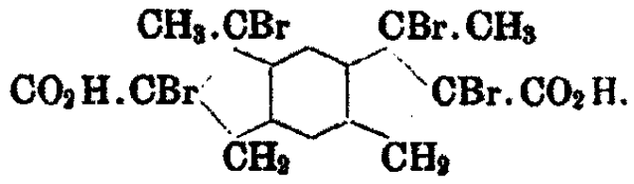
Zur völligen Reinigung verwandelt man die Säure in ihr Calciumsalz, löst dieses in sehr viel Wasser, wobei noch einige Verunreinigungen ungelöst bleiben, und fällt mit Säure. Die so gereinigte Dimethylindacendicarbonsäure bildet weisse Flocken. Filtrirt man aber ab und trocknet, so erhält man stets ein gelbbraunes Pulver. Diese Färbung liess sich auf keine Weise beseitigen. Da aber auch die von Elbs[1]) dargestellten Anthracendicarbonsäuren braune Pulver sind, so ist wohl anzunehmen, dass diese Farbe dem Körper von Natur aus eigen ist.

Die Säure ist löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether und Wasser. Ihr Schmelzpunkt liegt über 300°.

0.1760 g Sbst.: 0.4582 g CO_2, 0.0862 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_4$. Ber. C 71.11, H 5.18.
Gef. » 71.03, » 5.23.

Dimethylindacendicarbonsäure-tetrabromid,



Dimethylindacendicarbonsäuretetrabromid erhält man, wenn man Dimethylindacendicarbonsäuremonoäthylester einige Stunden über Brom stehen lässt. Die Masse schwillt dabei um ihr mehrfaches Volumen auf und verflüssigt sich zum Theil nach einiger Zeit. Verdunstet man dann das in dem Reactionsproduct eingeschlossene Brom, so stellt die wieder fest gewordene Substanz ein graugelbes Pulver dar; dieses Pulver löst man in Aether, filtrirt von einem geringen unlöslichen Rückstand ab und verdampft den Aether. Schliesslich löst man in kaltem verdünntem Alkali und krystallisirt die aus dieser Lösung mit Säure wieder ausfallenden Flocken aus Eisessig um, dem etwas Toluol zugesetzt war. Die Substanz schmilzt bei 300° noch nicht. Ausbeute fast quantitativ.

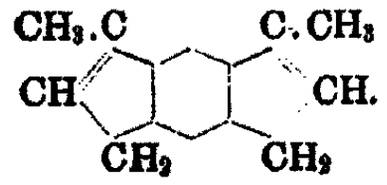
0.1097 g Sbst.: 0.1403 g AgBr.

$C_{16}H_{14}O_4Br_4$. Ber. Br 53.93. Gef. Br 54.05.

Man kann dieses Bromproduct auch durch Lösen von Dimethylindacendicarbonsäure in Eisessig und Zufügen der berechneten Menge Brom gewinnen. Es fällt dabei im Laufe einiger Stunden als krystallinisches Pulver aus. Die Ausbeute ist jedoch auf diesem Wege weniger befriedigend.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 41, 11 u. ff.

Dimethylindacen, 

Unterwirft man Dimethylindacendicarbonsäure für sich oder mit Natronkalk gemischt der trocknen Destillation, so erhält man, nebst Wasser, ein bei sehr hoher Temperatur fast ohne Zersetzung siedendes gelbliches Oel, dessen charakteristischer Geruch dem des Indens nicht unähnlich ist, aber auch etwas an Kresol erinnert. Dies Oel bräunt sich beim Stehen an der Luft und nimmt allmählich Sauerstoff auf [Analogie mit Methylinden[1])]. Mit der Zeit verharzt es an der Luft.

0.1652 g Sbst.: 0.5601 g CO_2, 0.1189 g H_2O.

$C_{14}H_{14}$. Ber. *C* 92.31, H 7.69.

Gef. » 92.25, » 7.31.

Die Ausbeute beträgt bei Anwendung geringer Mengen 50 pCt., vermindert sich aber erheblich, wenn man mehrere Gramm auf einmal destillirt. So erhielt ich aus 4 g Dimethylindacendicarbonsäure nur 0.6 g Kohlenwasserstoff. Mit concentrirter Schwefelsäure verharzt das Dimethylindacen wie Methylinden, in Aether ist es leicht löslich, desgleichen in Benzol, ein wenig schwerer in Alkohol.

Es ist oben[2]) erwähnt worden, dass *m*-Xylylendiacetessigester sich bei dem Versuche, ihn im Vacuum zu destilliren, zersetzt. Der zurückbleibende Syrup wird in einer Kältemischung steinhart, ohne jedoch zu krystallisiren; er ist leicht löslich in Benzol und Aether, unlöslich in Alkohol (also vom Xylylendiacetessigester durchaus verschieden) und unlöslich in Alkalien. Bei der Behandlung mit 80-procentiger Schwefelsäure geht er zunächst wie Xylylendiacetessigester in Lösung, bald aber beginnt sich ein fester Körper abzuscheiden. Giesst man nach 48 Stunden in Wasser, so erhält man Krümel oder Flocken, welche in ihren Eigenschaften vom Dimethylindacendicarbonsäureester gänzlich verschieden sind. Der Körper ist keine Säure, ist unlöslich in Alkohol wie in Wasser und schmilzt bei 300° noch nicht. In einer Bromatmosphäre addirt er nicht vier, sondern nur zwei Atome Brom, beim Kochen mit Kali bleibt er unverändert. Dennoch besitzt er dieselbe Bruttozusammensetzung wie Dimethylindacendicarbonsäuremonoäthylester. Er wurde zur Analyse aus Amylalkohol umkrystallisirt.

0.1827 g Sbst.: 0.4842 g CO_2, 0.1062 g H_2O. — 0.1800 g Sbst.: 0.4802 g CO_2, 0.0938 g H_2O.

Dimethylindacendicarbonsäuremonoäthylester erfordert: C 72.48, H 6.04.

Dieser Körper ergab ($C_{13}H_{18}O_4$): C 72.25, 72.78, H 6.10, 6.06.

---

[1]) Ann. d. Chem. **247**, 160. [2]) S. 2790.

Der gleiche Körper wurde auch aus *m*-Xylylendiacetessigester erhalten, welcher mehrere Monate bei Sommertemperatur gestanden hatte. Derselbe hatte dabei sein Aussehen nicht verändert. Ueber die Constitution dieses Körpers kann noch nichts Näheres ausgesagt werden.

430. Th. Curtius und C. Müller: Bildung von Allophansäureester aus Oxysäureaziden.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 8. August 1901.)

Wir haben das Hydrazid der Mandelsäure, $C_6H_5.CH(OH).CO.NH.NH_2$, näher untersucht. Die Verbindung entsteht in der normalen Weise durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Mandelsäureester.

Diazotirt man dieses Hydrazid in schwach salzsaurer Lösung, so scheidet sich das ölige Mandelsäureazid, $C_6H_5.CH(OH).CO.N_3$, aus. Dasselbe ist höchst unbeständiger Natur. Schon während des Diazotirens in gut gekühlter Lösung lagert es sich partiell unter Wasseraufnahme im Sinne der Gleichung

$$\underset{\text{Mandelsäureazid}}{C_6H_5.CH(OH).CO.N_3} + H_2O = \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5.CHO} + N_2 + NH_3 + CO_2$$

in Benzaldehyd, Kohlensäure, Ammoniak und Stickstoff um.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich diese Hydrolyse vollzieht, ist überraschend, indem gewöhnlich die isolirten Säureazide, mit Wasser oder Alkohol gekocht, in Harnstoffe resp. Urethane übergeführt und dann mit Säuren mehr oder weniger energisch behandelt werden müssen, um die gewünschten Umsetzungen zu erleiden.

Diazotirt man allmählich, sodass noch ein Theil unverändertes Hydrazid sich in der Lösung befindet, so condensirt sich der aus dem gebildeten Azid entstehende Benzaldehyd spontan mit Ersterem, sodass sich Benzalphenylglykolsäurehydrazid, $C_6H_5.CH(OH).CO.NH.N:CH.C_6H_5$, aus der Lösung ausscheidet.

Dampft man die mit Alkohol versetzte, frisch bereitete, ätherische Azidlösung, welche also immer schon Benzaldehyd enthält, ein, so hinterbleibt ein farbloser, krystallinischer Rückstand, welchem man den beigemengten Benzaldehyd mit Aether leicht entziehen kann. Dieser Körper ist Allophansäureäthylester, $NH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5$, wie unzweifelhaft nachgewiesen werden konnte.

Derselbe entstand bis zu 10 pCt. aus dem angewandten Hydrazid. Daneben wird nicht das nach der Gleichung

$$\underset{\text{Azid}}{C_6H_5.CH(OH).CO.N_3} + C_2H_5.OH = \underset{\text{Urethan}}{C_6H_5.CH(OH).NH.CO_2C_2H_5} + N_2$$

erwartete Phenylglykolurethan erhalten.

Unter der Annahme, dass dieses Urethan intermediär entsteht, kann man die Bildung des Allophansäureesters so deuten, dass ein zweites Molekül Azid auf das Urethan einwirkt.

$$\underset{\text{Urethan}}{C_6H_5.CH(OH).NH.CO_2C_2H_5} + \underset{\text{Azid}}{C_6H_5.CH(OH).CO.N_3} = \underset{\text{Benzaldehyd}}{2C_6H_5.CHO} + \underset{\text{Allophansäureester}}{NH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5} + N_2.$$

Bei dieser Reaction entstünden also Benzaldehyd, Allophansäureester und Stickstoff. Möglich wäre aber auch, dass zwei Moleküle Urethan auf einander im Sinne der Gleichung

$$\underset{\text{Urethan}}{2C_6H_5.CH(OH).NH.CO_2C_2H_5} = \underset{\text{Benzaldehyd}}{2C_6H_5.CHO} + C_2H_5.OH + \underset{\text{Allophansäureester}}{NH_2.CO.NH.CO_2C_2H_5}$$

unter Bildung von Benzaldehyd, Alkohol und Allophansäureester einwirken. Erwähnt soll hier werden, dass Loeb[1]) die Beobachtung gemacht hat, dass Aethylurethan, $NH_2.COOC_2H_5$, wenn man dasselbe mit phosgenhaltigem Benzol im geschlossenen Rohr auf 75° erhitzt, Allophansäureester und Alkohol im Sinne der Gleichung

$$\underset{\text{Urethan}}{2NH_2.CO.OC_2H_5} = \underset{\text{Allophansäureester}}{NH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5} + C_2H_5.OH$$

bildet.

Nach solchen Beobachtungen über die Natur des Mandelsäureazids haben wir auch das Verhalten des Glykolsäureazids, $CH_2(OH).CO.N_3$, untersucht, welches Curtius und Heidenreich[2]) schon aus Glykolhydrazid als schön krystallisirten Körper gewonnen hatten. Es zeigte sich, dass Glykolazid bei der Umlagerung mit Alkohol keine Spur von Allophansäureester lieferte. Es entstand das ganz beständige Glykolurethan, $CH_2(OH).NH.CO_2C_2H_5$, welches erst bei der Behandlung mit ziemlich starken Mineralsäuren in der

---

[1]) Diese Berichte 19, 2344 [1886].

[2]) Journ. prakt. Chem. [2] 52, 225 [1895].

normalen Weise in Formaldehyd, Kohlensäure, Ammoniak und Alkohol zerfällt.

$$\underset{\text{Glykolurethan}}{CH_2(OH).NH.CO_2C_2H_5} + H_2O = \underset{\text{Formaldehyd}}{H.CHO} + NH_3 + CO_2 + C_2H_5.OH.$$

Auf Veranlassung des Einen[1]) von uns hat im hiesigen Laboratorium Hr. Aufhäuser die Milchsäureazide untersucht. Er stellte fest, dass α-Michsäureazid spontan unter der Einwirkung von Alkohol Allophansäureester bildet und ausserdem vollständig in Acetaldehyd, Kohlensäure und Ammoniak zerfällt.

$$\underset{\alpha\text{-Milchsäureazid}}{CH_3.CH(OH).CO.N_3} + H_2O = \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3.CHO} + CO_2 + N_2 + NH_3.$$

β-Milchsäureazid lieferte dagegen keinen Allophansäureester, sondern nur ein wieder schwieriger hydrolysirbares Urethan.

Man darf daher wohl die Vermuthung aussprechen, dass nur die Azide derjenigen Oxysäuren, welche die secundäre Carbinolgruppe $(CH.OH)''$ enthalten, spontan die betreffenden Aldehyde, neben Allophansäureester, liefern, während Glykolsäure- oder β-Milchsäure-Azid, die beide die primäre Carbinolgruppe $(CH_2.OH)'$ enthalten, keinen Allophansäureester liefern, sondern normale Urethane, welch' letztere erst durch energischere Eingriffe hydrolysirt werden. Unter den Aziden der Oxysäuren ist auch das Schleimsäureazid[2]), $\begin{matrix}CH(OH).CH(OH).CON_3\\ CH(OH).CH(OH).CON_3\end{matrix}$, untersucht worden. Dasselbe liefert beim Kochen mit Alkohol, neben dem Urethan resp. dem Aldehyd der Weinsäure, ebenfalls ein höchst merkwürdiges Spaltungsproduct: das Carbaminsäureazid, $NH_2.CO.N_3$, dessen Entstehung man sich bei dieser Reaction überhaupt nicht ungezwungen erklären kann.

Experimentelles.

Phenylglykolhydrazid, $C_6H_5.CH(OH).CO.NH.NH_2$.

50 g Mandelsäureäthylester und 20 g Hydrazinhydrat gaben 40—45 g Phenylglykolhydrazid. Farblose Blätter vom Schmp. 132°. Leicht löslich in warmem Alkohol oder Wasser; schwer löslich in der Kälte in diesen Medien; unlöslich in Benzol, Aether oder Ligroïn. *Löst sich in concentrirter Schwefelsäure vorübergehend mit blutrother Farbe auf.*

---

[1]) Curtius.

[2]) A. Darapsky: »Ueber das Hydrazid der Schleimsäure«. Inaug.-Diss. Heidelberg 1899. Druck von Ph. Wiese.

0.1081 g Sbst.: 0.2302 g CO_2, 0.06029 g H_2O. — 0.2841 g Sbst.: 43.4 ccm N (26°, 752 mm).

$C_8H_{10}O_2N_2$. Ber. C 57.84, H 6.03, N 16.87.
Gef. » 58.06, » 6.19, » 16.77.

Salzsaures Phenylglykolhydrazid, $C_6H_5.CH(OH).CO.NH.NH_2, HCl$.

Fällt aus der alkoholischen Lösung durch Aether als krystallinisches Pulver aus, welches bei 149—150° schmilzt. Aus 20 g Hydrazid werden 16—18 g Chlorhydrat erhalten.

0.3770 g Sbst.: 47 ccm N (22°, 756 mm). — 0.7661 g Sbst.: 0.5756 g AgCl. — 0.4931 g Sbst.: 0.3670 g AgCl.

$C_8H_{11}O_2N_2Cl$. Ber. N 13.75, Cl 17.44.
Gef. » 14.05, » 18.58, 18.43.

Natriumphenylglykolsäurehydrazid, $C_6H_5.CH(OH).CO.NNa.NH_2$.

5 g Mandelsäurehydrazid werden mit 0.7 g Natrium in wasserfreiem Xylol am Rückflusskühler gekocht.

Das braungelbe Pulver wird mit Aether ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Es schmilzt zwischen 215—220° unter vollständiger Zersetzung.

0.4711 g Sbst.: 0.1551 g Na_2SO_4. — 0.4234 g Sbst.: 0.1341 g Na_2SO_4.

$C_8H_9O_2N_2Na$. Ber. Na 12.17. Gef. Na 12.01, 11.51.

Benzal-phenylglykolsäurehydrazid, $C_6H_5.CH(OH).CO.NH.N:CH.C_6H_5$.

Entsteht beim Schütteln der Componenten in wässriger Lösung. Verfilzte, in Wasser unlösliche Nädelchen vom Schmp. 149°.

0.3144 g Sbst.: 31.8 ccm N (28°, 752 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 11.02. Gef. N 10.98.

Dieselbe Verbindung wurde, wie oben angegeben, bei der Diazotirung des Mandelsäurehydrazids ohne Zusatz von Benzaldehyd unmittelbar erhalten.

0.1578 g Sbst.: 16 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 11.02. Gef. N 11.22.

o-Oxybenzal-phenylglykolsäurehydrazid, $C_6H_5.CH(OH).CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$.

Farblose Nädelchen aus heissem Alkohol; Schmp. 179°.

0.1351 g Sbst.: 0.3311 g CO_2, 0.0648 g H_2O. — 0.4228 g Sbst.: 40 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2$. Ber. C 66.66, H 5.18, N 10.37.
Gef. » 66.82, » 5.33, » 10.49.

Cinnamyliden-phenylglykolsäurehydrazid,
$C_6H_5.CH(OH).CO.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5$.

Farblose Nadeln aus Alkohol; Schmp. 180°.

0.3611 g Sbst.: 32 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{17}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 10.00. Gef. N 10.00.

Aceton-phenylglykolsäurehydrazid,
$C_6H_5.CH(OH).CO.NH.N:C(CH_3)_2$.

Entsteht durch Kochen des Hydrazids mit überschüssigem Aceton am Rückflusskühler. Farblose Blätter (aus heissem Alkohol) vom Schmp. 134–135°.

0.1092 g Sbst.: 0.2572 g CO_2, 0.0674 g H_2O. — 0.2240 g Sbst.: 28.5 ccm N (29°, 752 mm).

$C_{11}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 64.07, H 6.79, N 13.59.
Gef. » 64.30, » 6.86, » 13.74.

Symm. sec. Phenylglykolsäurehydrazid,
$C_6H_5.CH(OH).CO.NH.NH.CO.CH(OH).C_6H_5$.

Entsteht durch Einwirkung von Jod auf das Hydrazid in alkoholischer Lösung. Die besten Ausbeuten erhält man, wenn man auf 10 g Hydrazid 3 g Jod einwirken lässt. Das Dihydrazid bildet feine, seidenglänzende Nädelchen, welche bei 225° schmelzen und in Wasser oder Alkohol schwer löslich sind.

0.1287 g Sbst.: 0.3014 g CO_2, 0.0644 g H_2O. — 0.1226 g Sbst.: 10 ccm N (22°, 764 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 64.00, H 5.33, N 9.33.
Gef. » 63.87, » 5.55, » 9.29.

Phenylglykolsäureanilid[1]), $C_6H_5.CH(OH).CO.NH.C_6H_5$.

Eine frisch bereitete ätherische Lösung des Azids wird mit etwas überschüssigem Anilin versetzt. Nach längerem Stehen scheiden sich reichliche Mengen schöner, glänzender Blätter ab. Dieselben erwiesen sich mit der auf anderem Wege gewonnenen Substanz identisch.

0.1246 g Sbst.: 0.3376 g CO_2, 0.0664 g H_2O. — 0.1568 g Sbst.: 8.6 ccm N (17°, 768 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N$. Ber. C 73.99, H 5.72, N 6.17.
Gef. » 73.89, » 5.92, » 6.44.

Allophansäureäthylester, $NH_2.CO.NH.CO_2C_2H_5$.

Bleibt beim Eindampfen des Azids mit Alkohol farblos krystallinisch zurück. Man wäscht, um den gleichzeitig gebildeten Benzaldehyd zu entfernen, mit Aether aus. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigt die Substanz den Schmp. 190°.

---

[1]) Diese Berichte 23, 3702 [1890].

I. 0.1016 g Sbst.: 0.1362 g CO_2, 0.0559 g H_2O. — 0.1881 g Sbst.: 35.2 ccm N (18°, 750 mm). — II. 0.1771 g Sbst: 0.2382 g CO_2, 0.0989 g H_2O. — 0.2051 g Sbst.: 38.8 ccm N (20°, 752 mm). — III. 0.2361 g Sbst.: 0.3162 g CO_2, 0.1302 g H_2O. — 0.1231 g Sbst.: 22.6 ccm N (24°, 752 mm). — IV. 0.1231 g Sbst.: 24 ccm N (27°, 749 mm).

$C_4H_8O_3N_2$.	Ber.	C 36.36,	H 6.06, N 21.21.
I.	Gef.	» 36.59,	» 6.11, » 21.34.
II.	»	» 36.70,	» 6.21, » 21.42.
III.	»	» 36.55,	» 6.13, » 21.47.
IV.	»	» —	» — » 21.27.

Bestimmung des Molekulargewichts in einer Lösung des so erhaltenen Allophansäureesters von 29.22 g Eisessig:

	g Substanz	Procentgehalt der Lösung	Beobachtete Depression
I.	0.1372	0.469	0.255°
II.	0.1720	1.058	0.325°
III.	0.2074	1.851	0.415°

Ber. $M = \frac{132}{2}$. Gef. 72, 70, 67.

431. N. Zelinsky: Zur Kenntniss des Hexamethylens.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für organische und analytische Chemie an der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 9. August 1901.)

Vor sechs Jahren[1]) habe ich die wichtigsten physikalischen Constanten des so schwierig zu gewinnenden synthetischen Hexamethylens bestimmt, für welches A. v. Baeyer nur den Siedepunkt angegeben hatte. Die genauere Kenntniss dieses Kohlenwasserstoffes hatte für mich um so grösseres Interesse, als ich in den letzten Jahren gemeinschaftlich mit meinen Mitarbeitern eine Reihe von Derivaten des Hexamethylens, welche auf synthetischem Wege gewonnen waren, studirt habe. Einige von diesen Verbindungen hatten sich hierbei als identisch erwiesen mit Kohlenwasserstoffen, welche aus roher Naphta isolirt sind. Die von mir damals angegebenen Constanten für Hexamethylen waren:

Spec. Gewicht: $d\,\frac{20°}{4°} = 0.7764$; $n_D^{20°} = 1.4258$; Sdp. = 81—82°.

Bei einer Wiederholung meiner Versuche in grösserem Maassstabe konnte ich den Siedepunkt genauer eingrenzen; derselbe betrug

[1]) Diese Berichte 28, 780, 1022 [1895].

80.8—81° (corr.). Die anderen Constanten waren für dieses Präparat:

$$d\,\frac{20}{4} = 0.7763;\ n_D^{18^0} = 1.4269.$$

Bei der Abkühlung unter Eiswasser erstarrte das Hexamethylen in federartigen Krystallen, welche alsdann wieder bei 2° schmolzen. Ueber diese Ergebnisse habe ich vor drei Jahren auf dem »X. Congress Russischer Naturforscher in Kiew« referirt. Ein krystallographischer Vergleich mit dem äusserlich ähnlich krystallisirenden Benzol, nach der liebenswürdigen Mittheilung meines Collegen Prof. Wernadsky, erwies, dass das Hexamethylen anscheinend im regulären Systeme krystallisirt und die Krystalle nur sehr schwach auf polarisirtes Licht wirken, während die rhombischen Prismen des Benzols bekanntlich stark auf polarisirtes Licht einwirken.

Die Krystallisationsfähigkeit des synthetischen Hexamethylens, wie sie zuerst von mir beobachtet worden war, veranlasste mich im Jahre 1899, die Synthese des Kohlenwasserstoffs in grösserem Maassstabe wieder aufzunehmen. Auf meine Veranlassung stellte Hr. stud. S. Namjetkin nach dem Perkin'schen [1]), durch A. v. Baeyer [2]) modificirten Verfahren 200 g Pimelinsäure (Schmp. 105°) dar. Durch trockne Destillation mit dem doppelten Gewicht Calciumoxyd (in Portionen von je 15—20 g Säure) wurden aus dieser Menge 66 g fast reinen Baeyer'schen Ketohexamethylens gewonnen, Sdp. 154—157°. Das Keton wurde in die Natriumbisulfitverbindung übergeführt und aus dieser durch Erwärmen mit Sodalösung wieder isolirt. Bei der Destillation ging es vollständig bei 155.4° (corr.) über:

$$d\,\frac{19^\circ}{4^\circ} = 0.9467;\ n_D^{19^0} = 1.4503;\ MR^2 = 27.83.\quad \text{Ber. für } C_6H_{10}O = 27.80.$$

Das aus dem Keton durch Reduction mit Natrium in wässrig-ätherischer Lösung gewonnene Cyclohexanol besass folgende Eigenschaften:

$$\text{Sdp.: } 160.9^\circ \text{ corr.; } d\,\frac{22^\circ}{4^\circ} = 0.9471;\ n_D^{22^0} = 1.4650.\quad MR^2 = 29.20.$$

$$\text{Ber. für } C_6H_{12}O = 29.14.$$

Bei dieser Reduction, ebenso wie bei den früheren Darstellungen, wurde neben dem Hexamethylenalkohol stets die Bildung kleiner Mengen eines hochsiedenden Productes beobachtet. Die von vielen Reductionsversuchen gesammelten Antheile mit höherem Siedepunkte wurden auf meine Veranlassung von Hrn. N. Schilow näher untersucht. Aus einer Lösung derselben in Alkohol wurde auf Zusatz von Wasser ein krystallinischer Niederschlag gewonnen, der, bei 105° getrocknet, der Analyse unterworfen wurde.

[1]) Chem. Soc. 51, 240, 59, 823. [2]) Ann. d. Chem. 278, 100.

0.2541 g Sbst.: 0.6762 g CO_2, 0.2517 g H_2O.

$C_{12}H_{22}O_2$. Ber. C 72.72, H 11.11.
Gef. » 72.59, » 11.02.

Die Analyse deutet somit auf die Bildung des Ketohexamethylenpinakons hin:

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>C(OH).(OH)C<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>CH_2.$$

Bi-cyclohexyldiol-(1.1').

Dieses Pinakon ist leicht löslich in Benzol und Toluol, schwer löslich in kaltem und leicht in heissem Petroleumäther, aus welchem umkrystallisirt es in dünnen, weichen, schneeweissen Nädelchen vom Schmp. 129—130°, erhalten wird.

Das Cyclohexanol wurde nach den Angaben von Baeyer in das Jodid übergeführt, welches als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 68.5—69° bei 10 mm Druck erhalten wurde.

0.2331 g Sbst.: 0.2601 g AgJ.

$C_6H_{11}J$. Ber. J 60.47. Gef. J 60.30.

Die Reduction des Jodids wurde einerseits nach der von mir vorgeschlagenen Zinkpalladiummethode[1]) vorgenommen, andererseits durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine wässrig-alkoholische Lösung des Jodids[2]) bewirkt. Während ich für die erste Methode auf meine frühere Abhandlung[3]) verweise, will ich die zweite eingehender beschreiben. 42 g Jodhexamethylen wurden in einen Kolben gebracht, der 120 g 80-procentigen Alkohol und 50 g Zinkstaub enthielt. Die Reaction begann alsbald und wurde durch einstündiges Kochen auf dem Wasserbade zu Ende geführt (unter Rückflusskühlung). Nach dem Verjagen des Alkohols schied sich der Kohlenwasserstoff bei Wasserzusatz als ölige Flüssigkeit ab — 16 g gegen die theoretisch zu erwartende 16.8 g. Bei der Destillation gingen 14 g bei 80—83° über, der Rest siedete höher. Die Fraction 80—83° wurde mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, wobei jedoch keine Erwärmung eintrat — ein Beweis, dass ungesättigte Kohlenwasserstoffe in nennenswerther Menge sich nicht gebildet hatten. Nach dem Waschen mit Wasser und hierauf mit einer Sodalösung bei Gegenwart von Kaliumpermanganat wurde das erhaltene Product getrocknet und über Natrium destillirt. Hierbei resultirten 10 g Hexamethylen vom Sdp. 80—82°, welche bei Eis-

[1]) Diese Berichte 31, 3203 [1898].

[2]) Gustavson hat seiner Zeit die reducirende Wirkung von Zinkstaub auf halogensubstituirte Kohlenwasserstoffe beobachtet. Journ. f. prakt. Chem. N. F. 46. 159. Vergleiche auch Butlerow, Ann. d. Chem. 144. 10. Sabanejew, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 9, 33. Lespieau, Bull. (3) 7, 260.

[3]) Diese Berichte 31, 3203 [1898].

kühlung vollständig zu einer krystallinischen Masse erstarrten. Der Geruch dieses Kohlenwasserstoffs ist durchaus nicht unangenehm, erinnert aber garnicht an den charakteristischen Geruch des Benzols. In absoluter Salpetersäure löst er sich allmählich unter Oxydation auf.

Die so vollständige und rasch verlaufende Reduction des Jodides durch Zinkstaub in alkoholisch-wässriger Lösung ist jedenfalls auf eine intermediäre Bildung der zinkorganischen Verbindung zurückzuführen, welche weiterhin durch Einwirkung des in der Lösung enthaltenen Wassers eine Zersetzung unter Abscheidung des Kohlenwasserstoffes erleidet. Somit erweist sich auch diese Methode als sehr praktisch für die Darstellung von Kohlenwasserstoffen aus den Bromiden und Jodiden der zugehörigen Alkoholradicale. Diese Methode[1]) ist von mir schon in vielen Fällen und mit gutem Erfolge angewandt worden, worüber ich früher berichtet habe[2]).

Das nach beiden obenerwähnten Reductionsmethoden gewonnene krystallinische Hexamethylen (ca. 30 g) wurde gesammelt und sorgfältig destillirt. Hierbei ging die Hauptmenge bei Anwendung eines in $^1/_{10}{}^0$ getheilten genauen Thermometers zwischen 80.8—80.9° (corr.) über.

0.1755 g Sbst.: 0.5516 g CO_2, 0.2251 g H_2O.

C_6H_{12}. Ber. C 85.72, H 14.28.
Gef. » 85.71, » 14.25.

$d_{4^0}^{19.5^0} = 0.7788$; $n_D^{19.5^0} = 1.4266$; $MR^2 = 27.67$. Ber. für $C_6H_{12} = 27.62$.

Das nach Kanonnikow[3]) berechnete Molekularvolumen (wahre Dichte) betrug: $\frac{n^2+1}{n^2-1} \cdot dM = M \cdot D = 255.1$, während die Theorie für Hexamethylen 254.63 nach Kanonnikow's Constanten verlangt.

Der Schmelzpunkt des Hexamethylens liegt bei 6.4°.

Neuerdings haben Young und Fortey[4]) durch fortgesetztes systematisches Ausfrierenlassen von aus Naphta gewonnenem Hexamethylen ein Product erhalten, welches bei 4.7° schmolz und bei 80.9° siedete und somit seinen Eigenschaften nach sich dem von mir synthetisch dargestellten besonders nähert. Fast dieselben Eigenschaften besitzt auch das Hexahydrobenzol, das in allerletzter Zeit von Sabatier und Senderens[5]) durch Hydrogenisation des Benzols in Gegenwart von metallischem Nickel erhalten worden ist.

[1]) Vor kurzem haben Menschutkin jun. und Wolkow diese Methode zur Darstellung der niedrigsten Glieder der Paraffinreihe verwerthet, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 31, 314, 1009.

[2]) Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 31, 89.

[3]) Ebenda 31, 573. [4]) Chem. Soc. 1899, 880.

[5]) Compt. rend. 132, 210, 1254.

Um einen Uebergang des synthetischen Hexamethylens in ein Benzolderivat nachzuweisen und damit auch den inneren Zusammenhang beider weiter festzustellen, habe ich Hexamethylen mit Brom in zugeschmolzenen Röhren zunächst auf 150° und zum Schluss auf 200° mehrere Tage lang erhitzt, wobei von Zeit zu Zeit das gebildete Bromwasserstoffgas ausgelassen wurde. Unter diesen Bedingungen geht das Hexamethylen leicht in das *symm.*-1.2.4.5-Tetrabrombenzol über.

Aus 2 g Hexamethylen und 36 g trocknen Broms wurden 3 g des völlig reinen, aus Toluol umkrystallisirten Tetrabrombenzols erhalten. Schmp. 177—178°, Erstarrungspunkt 175°.

0.2101 g Sbst.: 0.4005 g AgBr = 0.1704 g Br.

$C_6H_2Br_4$. Ber. Br 81.22. Gef. Br 81.10.

Obgleich eine vollständige und allseitige Untersuchung des Hexamethylens noch aussteht, kann man doch nicht mit der Meinung[1]), dass das chemische Verhalten des Hexamethylens ganz dasjenige eines gesättigten paraffinartigen Kohlenwasserstoffes sei, einverstanden sein.

Hexamethylen ist viel reactionsfähiger als die Paraffinkohlenwasserstoffe, was durch seine cyclische Structur bedingt wird; und diese Letztere bringt es in nahe und unmittelbare Beziehung mit Benzol und giebt ihm und einigen seiner Derivate solche Eigenschaften, die nur für Benzol und dessen Homologe charakteristisch sind.

Der Uebergang von Hexamethylen zu Hexan geht viel schwieriger von statten, als von Hexamethylen zu Benzol.

Für die werthvolle Mithülfe bei einzelnen Theilen dieser Arbeit möchte ich Hrn. Stud. S. Namjetkin auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

432. H. v. Soden und W. Rojahn: Ueber das Vorkommen des Phenyläthylalkohols in Rosenölen. III.

(Eingegangen am 10. August 1901.)

Im Sommer vorigen Jahres haben wir die Mittheilung gemacht[2]), dass in den Rosenblüthen erhebliche Mengen normalen Phenyläthylalkohols, $C_6H_5.CH_2.CH_2.OH$, vorkommen. An gleicher Stelle, sowie in einer späteren Publication[3]) konnten wir auch auf Grund unserer Versuche die Erklärung dafür geben, warum das mittels Dampf-

[1]) Krafft, Zeitschr. f. organ. Chem. 1901, S. 405.

[2]) Diese Berichte 33, 1720 [1900]. NB. Auf Seite 1722 Zeile 6 hinter $Na_2Cr_2O_7$ ist einzuschieben: »220 g Wasser«, was wir an dieser Stelle berichtigen.

[3]) Diese Berichte 33, 3063 [1900].

destillation gewonnene ätherische Rosenöl, trotz eines reichlichen Gehaltes der Blüthen an obigem Alkohol, doch nur geringe Mengen (ca. 1 pCt.) desselben enthält.

Da uns seiner Zeit nur eine oberflächliche Schätzung der Menge des in den Rosen vorhandenen Phenyläthylalkohols möglich gewesen war, so benutzten wir die diesjährige Rosenernte auf der Königl. preussischen Domaine Schladebach bei Merseburg, um eingehendere Studien in dieser Richtung zu machen, die in mancher Hinsicht allgemeineres Interesse bieten dürften. Ein weiterer Zweck unserer Versuche war, annähernd das Verhältniss festzustellen, in welchem der Phenyläthylalkohol zur Gesammtmenge der mit Dampf flüchtigen Stoffe der Rosenblüthe und speciell zu dem aus den Blüthen gewonnenen »ätherischen Rosenöl« des Handels steht. Ferner schien es uns wissenswerth, zu ermitteln, wie gross wohl der Gehalt an flüchtigem Oel in den »abgezupften« Blüthenblättern einerseits und den Kelchen andererseits ist, und schliesslich, welchen Oelverlust bezw. welche Oelveränderung die Rosenblüthen beim Trocknen eventuell erleiden.

Wie wir gleich vorweg bemerken wollen, ist das wesentlichste Ergebniss dieser Untersuchungen folgendes: Der Phenyläthylalkohol ist quantitativ der Hauptbestandtheil der Riechstoffe der Rose; seine in den Blüthen aufgespeicherte Menge übertrifft die aller anderen, mit Wasserdampf flüchtigen Stoffe um ein Mehrfaches. Aus den frischen Rosenblüthen wird bei der Destillation ca. 2—6-mal so viel Phenylätbylalkohol als reines Rosenöl des Handels gewonnen.

Was die ausgeführten, in nachstehender Tabelle zusammengestellten Destillationsversuche betrifft, so sind dieselben hauptsächlich mit den Rosendestillationsapparaten des Hrn. Amtsrath Schele, welchem wir auch an dieser Stelle für seine entgegenkommende Unterstützung unseren verbindlichsten Dank sagen, vorgenommen worden. Versuche 1—3 wurden mit Rosenblüthen angestellt, welche in den Morgenstunden desselben Tages (20. Juni) gepflückt worden waren. Versuch 4 ist 2½ Wochen später gemacht. Die Destillation wurde so geleitet, dass von dem in den Apparat gegebenen, mit der gleichen Menge Wasser angerührten frischen Blüthenmaterial ca. das doppelte Gewicht an Destillat abgezogen wurde (bei Destillation der frischen Kelche das 4—5-fache). Bei den getrockneten Blüthenblättern und Kelchen wurde das durch das Trocknen verloren gegangene Wasser ausserdem wieder ergänzt. Aus den wässrigen Destillaten, auf denen nur wenige Oeltropfen schwammen, wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether und vorsichtiges Abdestilliren des Letzteren das flüchtige »Gesammtrohöl« isolirt. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist,

erhielten wir auf diese Weise die ausserordentlich hohe Ausbeute von 500—750 g Oel, auf 1000 kg frische Blüthen berechnet, während man im normalen Destillationsbetrieb nur ca. 100—200 g käufliches Rosenöl gewinnt. Das erhaltene Rohöl zeichnet sich durch ein hohes specifisches Gewicht aus, welches durch den Gehalt an Phenyläthylalkohol bedingt wird. Da Letzterer einen nur schwachen Geruch besitzt, so ist auch der Werth dieses Oeles gegenüber dem Rosenöl des Handels ein entsprechend geringerer. Die Hauptmenge des Rosenduftes hat ihren Sitz jedenfalls in den Blüthenblättern; nichts desto weniger ist das Oel der Kelche, die nur 15—20 pCt. vom Gewicht der Rosenblüthe ausmachen, für das Aroma von gewisser Bedeutung. — Die getrockneten Blüthenblätter (Vers. 3a) hatten, in Folge der Verdunstung jedenfalls, ca. zwei Drittel ihres gesammten flüchtigen Oeles verloren.

Destillationsversuche:	1.	2.		3.		4.	
	50 kg frische Rosenblüthen	50 kg frische Rosenblüthen gaben:		50 kg frische Rosenblüthen getrocknet gaben:		50 kg frische Rosenblüthen gaben:	
		a	b	a	b	a	b
		41.5 kg Blüthenblätter	8.5 kg Kelche	9.5 kg trockne Blüthenblätter	2.5 kg trockne Kelche	40.5 kg Blüthenblätter	9.5 kg Kelche
Rohöl, ausgeäthert . . .	37.50 g	28.00 g	2.00 g	9.50 g	2.50 g	23.50 g	nicht destillirt
spec. Gewicht bei 30° . .	0.944	0.946	0.897	das Oel bildete 2 Schichten, in Folge der Ausscheidung von Stearoptenen	0.894	0 946	
opt. Drehung (100mm-Rohr)	—0° 17′ bei 34°	—0° 40′ bei 34°	—		—	—0° 8′ bei 30°	
Erstarrung . .	28°	29°	—		—	25°	
Säurezahl . .	3.4	3.0	—		—	5.5	
Esterzahl . .	19	16	—		—	17	

Diese Ausbeutebestimmungen sind insofern etwas zu niedrig ausgefallen, als die »Rosenschlempe«, d. h. der ausdestillirte Rosenbrei, bei der Destillation nicht völlig erschöpft gewesen war, sondern noch etwas flüchtiges Oel enthielt. Versuch 1 hatte z. B. 110 kg Rosenschlempe gegeben, welche abgepresst 75 kg eines roth gefärbten Wassers lieferten, das einige Male ausgeäthert wurde. Der Aetherrückstand gab, mit Wasserdampf destillirt, ca. 4 g Oel (aus dem Destillat ausgeäthert), welches, ausser geringen Mengen Paraffinen, Phenolen, Säuren etc., in der Hauptsache noch aus Phenyläthylalkohol

bestand. Hiernach würde sich die Ausbeute an Oel noch um etwa 10 pCt. erhöhen.

Die weitere Untersuchung der ausgeätherten Rohöle beschränkte sich hauptsächlich auf die quantitative Bestimmung des vorhandenen Phenyläthylalkohols und des »ätherischen Rosenöls«, wie solches aus den einzelnen Versuchen im üblichen Destillationsbetrieb gewonnen worden sein würde. Die Art und Weise dieser Bestimmungen brachte es mit sich, dass hierbei auch die schwer flüchtigen Rosenparaffine (im Destillationsrückstand) und die vorhandenen »sauren« Bestandtheile ermittelt werden konnten.

Trennung der einzelnen Bestandtheile: Das Oel eines jeden Versuchs (ausgenommen die aus den Kelchen destillirten Oele, welche wegen ihrer geringen Menge nicht untersucht wurden) wurde unter Zugabe von Wasser mit Dampf destillirt; nachdem keine nennenswerthen Mengen »ätherisches Rosenöl« mehr übergingen, wurde die Vorlage gewechselt, und es wurde so lange weiter destillirt, bis das Destillationswasser klar und fast geruchlos überlief. Der im Kolben verbliebene »Destillationsrückstand« bestand hauptsächlich aus Rosen-Stearopten(-Paraffinen) und wurde ausgeäthert. Das gesammte, mehrere Liter betragende, fast klare Destillationswasser, welches den Phenyläthylalkohol gelöst enthielt, wurde mit 10 pCt. technischer 35-procentiger Natronlauge versetzt, 6 Stdn. stehen gelassen, unter Zugabe von etwas Talcum filtrirt und ausgeäthert. Nach Verdunsten des Aethers blieb fast reiner Phenyläthylalkohol zurück.

Aus der alkalischen Lauge liessen sich dann zuletzt durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern die »sauren Bestandtheile« (Phenole, Säuren, Lactone etc.) extrahiren. — Die bei der Destillation direct gewonnenen »ätherischen Rosenöle«[1]) entsprachen im Geruch (ausgenommen das aus den getrockneten Blüthenblättern erhaltene Oel, welches einen unangenehmen Beigeruch besass) und sonstigen Eigenschaften im Allgemeinen einem deutschen

[1]) Wenngleich die Eigenschaften und der Geruch dieser »ätherischen Rosenöle« sich im Grossen und Ganzen mit denen eines im Grossbetriebe direct destillirten »ätherischen deutschen Rosenöls« decken, so ist doch diese Bezeichnung insofern nicht ganz zutreffend, als jene Oele in Folge ihrer anderen Herstellungsweise immerhin gewisse Abweichungen vom normalen Rosenöl des Handels aufweisen müssen. Dieselben können jedoch nur gering sein und einen nennenswerthen Fehler in unserer zweiten Tabelle nicht verursachen.

Eine andere Frage, welche wir an dieser Stelle nicht näher erörtern wollen, ist die, in wie weit die Bezeichnung »ätherisches Rosenöl« für ein durch Dampfdestillation aus Rosen dargestelltes Product, welches von dem Hauptbestandtheil der flüchtigen Rosenstoffe, dem Phenyläthylalkohol, kaum mehr als Spuren enthält, wissenschaftlich noch richtig ist.

Rosenöl (Marke Schele), zeigten jedoch bei zwei Versuchen (1 und 4a) noch ein durch die Gegenwart von Phenyläthylalkohol bedingtes, zu hohes spec. Gewicht. Beide Oele wurden daher nochmals der oben beschriebenen Operation (Destillation, Zugabe von technischer Natronlauge etc.) unterworfen und die dabei noch gewonnenen Producte (Phenyläthylalkohol, Phenole etc.) den zuerst erhaltenen zugerechnet[1]). Die durch diese zweite Behandlung bewirkte Substanzabnahme der beiden Rosenöle war bedeutend (40 bezw. 20 pCt.). — Die analytischen Resultate sind in der beigefügten Tabelle zusammengestellt. Dieselben sollen übrigens auf absolute Genauigkeit, welche für den Zweck unserer Untersuchungen belanglos ist, keinen Anspruch machen.

Zusammensetzung der Rohöle.

Versuch:	1	2a	3a	4a
Aetherisches Rosenöl . pCt.	10	10	20	27
spec. Gewicht bei 30° . .	0.845	0.828	0.837	0.866
Erstarrung	23°	27°	26°	18—19°
Phenyläthylalkohol . . pCt.	**60**	**57**	**50**	**54**
spec. Gewicht bei 15° . .	1.020	1.019	1.020	1.012[2])
Sdp. in der Hauptsache . .	218—19°	218—19°	218—22° (gelb)	218—20°
Saure Bestandtheile (Phenole, Säuren, Lactone etc.) pCt.	7.5	8	15	3
Destillationsrückstand (hauptsächlich Rosenparaffine) pCt.	17.5	15	10	3
Verlust . . . . . pCt.	5	10	5	13

Vergleicht man die einzelnen Zahlen dieser Tabelle mit einander, so findet man bei den Rohölen der an demselben Tage destillirten frischen Rosenblüthen und frisch abgezupften Blüthenblätter (Versuche 1 und 2a) keine sonderliche Verschiedenheit in ihrer procentualen Zusammensetzung. Der Gehalt an »ätherischem Rosenöl« ist in beiden Fällen sehr gering. Dagegen hat der mit Versuch 2a auch vergleichbare, nur zeitlich verschiedene Versuch 4a ein, abgesehen von seinem Gehalt an Phenyläthylalkohol, wesentlich verändertes Oel gegeben, indem die Stearoptene und sauren Antheile zu Gunsten des

[1]) Diese Methode erscheint geeigneter zur Isolirung des Phenyläthylalkohols aus Rosenölen als das früher (vergl. unsere I. Mittheilung) angewandte Ausschüttelungsverfahren mit sehr verdünnter Natronlauge.

[2]) Das zu niedrige spec. Gewicht des Phenyläthylalkohols in Versuch 4a rührte von geringen Mengen anderer Substanzen her; nach zweimaligem Umlösen aus 3-procentiger Natronlauge in der früher beschriebenen Weise zeigte der gereinigte Alkohol ein spec. Gewicht von 1.019 und Sdp. 118—119°.

»ätherischen Rosenöls« bedeutend zurückgegangen sind. Diese drei Versuche illustriren überzeugend die den Rosendestillateuren wohlbekannte Thatsache, dass die Ausbeute an Rosenöl, der jeweiligen Witterung, Bodenfeuchtigkeit etc. entsprechend, während ein und derselben Ernte bedeutenden Schwankungen unterworfen sein kann.

Fassen wir noch einmal die Resultate unserer Untersuchung zusammen, so ergiebt sich jedenfalls, dass in der Rosenblüthe die Menge des vorhandenen Phenyläthylalkohols die aller anderen, mit Wasserdampf flüchtigen Stoffe weitaus übertrifft. Bei dieser Sachlage und unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des aus getrockneten Rosenblättern gewonnenen Rohöles (Versuch 3) kann insbesondere von einer etwaigen offenbaren Vermehrung des Phenyläthylalkohols in trocknen Rosenblättern, einer von anderer Seite geäusserten Annahme, der wir schon in unserer zweiten Mittheilung[1]) entgegen zu treten genöthigt waren, nicht die Rede sein. Damit soll jedoch keineswegs gesagt sein, dass wir die Möglichkeit einer derartigen Vermehrung a priori für ausgeschlossen halten. Es ist einleuchtend, dass die Veränderungen, die beim Absterben einer Blüthe in derselben, z. B. unter dem Einfluss des Luftsauerstoffs, der Feuchtigkeit etc. hervorgebracht werden, sowohl die Neubildung bezw. Vermehrung von chemischen Stoffen in der Blüthe als auch das Gegentheil davon bewirken können.

Wenn auch die Geruchsunterschiede der verschiedenen Rosenöle, des deutschen, bulgarischen, französischen, nicht unerhebliche sind, so kann man doch auf Grund der bisherigen Untersuchungen auf diesem Gebiete annehmen, dass gewisse Riechstoffe, wie Geraniol, Citronellol, Phenyläthylalkohol, in allen denjenigen Rosenarten in grösserer Menge vorkommen, welche behufs Oelgewinnung in den verschiedenen Ländern cultivirt werden. Demnach wird auch der letztgenannte aromatische Alkohol bei der Destillation des bulgarischen (türkischen) Rosenöles[2]) voraussichtlich im reichlichen Maasse auftreten. Bei einer jährlich angenommenen Production von rund 2000 kg »reinem« Rosenöl müsste man dort, wenn die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Resultate nur im bescheidenen Maasse auf bulgarische Verhältnisse übertragbar sind, mindestens das enorme Quantum von 2000—4000 kg Phenyläthylalkohol neben dem Rosenöl erhalten. Bei der jetzigen Art der Destillation geht dieser Alkohol mit der »Rosenschlempe« und den bei der Wasseröldestillation abfallenden Rückstandswässern hauptsächlich verloren, während ein Theil in Form von Rosenwasser vielleicht Verwerthung findet, soweit die Destillationswässer zur Darstellung des Letzteren etwa benutzt werden. Es wäre interessant, wenn an Ort und Stelle hierüber von fachmännischer Seite Forschun-

[1]) Diese Berichte 33, 3063 (1900). [2]) Diese Berichte 33, 3063 [1900].

gen angestellt würden. Sollte einmal der Phenyläthylalkohol praktische Verwendung finden, so wäre hier eventuell eine Quelle für seine Gewinnung im Grossen gegeben, zumal die synthetische Herstellung kostspielig und mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft ist.

Analog dem Phenyläthylalkohol wird man auch andere aromatische Alkohole in den Destillationswässern mancher ätherischer Oele unschwer nachweisen können. So haben wir beispielsweise in einem von Manila bezogenen Destillationswasser des bekannten Ylang-Ylangöles reichliche Mengen Benzylalkohol aufgefunden[1]). Dieser Alkohol bildet einen, wenn auch unwichtigen, so doch normalen Bestandtheil jenes lieblich duftenden Oeles.

Leipzig, 9. August 1901. Laboratorium von Heine & Co.

433. H. v. Soden und W. Rojahn: Ueber neue Citronenölaldehyde.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. August 1901.)

In den Proceedings of the Chem. Society, 17, 171 [1901][2]), theilt H. E. Burgess mit, dass er durch Behandlung der abdestillirten Terpene des Citronenöls mit Natriumbisulfitlösung eine krystallinische Verbindung erhalten habe, die, in der üblichen Weise zersetzt, einen vom Citral verschiedenen Aldehyd, Sdp. 80—85° bei 15 mm Druck, optische Drehung +0° 30′, Brechungsindex 1.4314 bei 20°, lieferte, welcher anscheinend auch im Pommeranzenöl vorkomme. — Wir sind seit einiger Zeit ebenfalls mit der Untersuchung des Citronenöls in dieser Richtung beschäftigt und sehen uns durch vorstehende Mittheilung von Burgess zur Veröffentlichung der bis jetzt erhaltenen Resultate unserer noch nicht abgeschlossenen Arbeit veranlasst.

[1]) Eigenschaften des erhaltenen Benzylalkohols: spec. Gewicht bei 15° 1.046, Sdp. 205—206°.

0.1551 g Sbst.: 0.4417 g CO_2, 0.1060 g H_2O.

C_7H_8O. Ber. C 77.78, H 7.40.
Gef. » 77.67, » 7.59.

Phenylcarbaminsäurebenzylester, Schmp. 78°, Nadeln aus Methylalkohol.

0.1094 g Sbst.: 0.2976 g CO_2, 0.0574 g H_2O.

$C_{14}H_{13}O_2N$. Ber. C 74.01, H 5.73.
Gef. » 74.10, » 5.83.

[2]) Vergl. auch Chem. Centralblatt 1901, II, 419.

Wenn man Citronenöl nach der Methode von Tiemann[1]) durch Schütteln mit einer wässrigen Auflösung von krystallisirtem Natriummonosulfit und Natriumbicarbonat vom Citral möglichst befreit, dann das nicht angegriffene Oel durch Abdestilliren im Vacuum von den nicht flüchtigen Substanzen trennt und weiter mit saurer Natriumbisulfitlösung schüttelt, so entsteht eine in Wasser wenig lösliche Doppelverbindung, welche, wiederholt mit niedrig siedendem Petroläther gewaschen und unter Zugabe von Soda mit Wasserdampf destillirt, ein Gemisch mehrerer flüssiger Aldehyde giebt. Entfernt man aus diesem Aldehydgemisch dann die höher siedenden, noch citralhaltigen Antheile durch Destillation im Vacuum und fractionirt bei Atmosphärendruck weiter, so erhält man eine Fraction vom Sdp. 185—190°, deren Analyse auf ein Gemenge von Octyl- und Nonyl-Aldehyd stimmt:

0.1780 g Sbst.: 0.4921 g CO_2, 0.2005 g H_2O.

$C_8H_{16}O$. Ber. C 75.00, H 12.50.
$C_9H_{18}O$. Ber. C 76.00, H 12.68.
Gef. » 75.40, » 12.51.

Durch Einwirkung von wässriger Semicarbazidlösung auf diese Fraction bildet sich ein Gemisch zweier Semicarbazone, welche sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol trennen lassen. Das vorwiegend entstandene vom Schmp. 89.5° entspricht einem Semicarbazon des Nonylaldehyds, das in geringerer Menge gebildete vom Schmp. ca. 72° einem Semicarbazon des Octylaldehyds:

0.0872 g Sbst. vom Schmp. 89.5°: 0.1913 g CO_2, 0.0800 g H_2O. — 0.1111 g Sbst.: 0.2443 g CO_2, 0.1060 g H_2O.

$C_{10}H_{21}ON_3$. Ber. C 60.30, H 10.55.
Gef. » 59.83, 59.97, » 10.19, 10.60.

0.0796 g Sbst. vom Schmp. 72°: 0.1717 g CO_2, 0.0720 g H_2O.

$C_9H_{19}ON_3$. Ber. C 58.38, H 10.27.
Gef. » 58.59, » 10.05.

Die Aldehyde, welche sich an der Luft schnell oxydiren, haben einen intensiven, dem Nonylaldehyd sehr ähnlichen Geruch. Eine höher, bei ca. 200° siedende Aldehydfraction roch mehr citronellalartig und gab ein entsprechendes, bei 83—84° schmelzendes Semicarbazon[2]).

Auf Grund der vorliegenden Resultate sind wir der Ansicht, dass aller Wahrscheinlichkeit nach Nonylaldehyd und vielleicht auch Octylaldehyd im Citronenöl vorkommen. Trotz des geringen Gehalts des Oeles an diesen Substanzen — wir erhielten aus 10 kg Citronenöl 10—15 g Ausbeute — sind dieselben für das Citronenölaroma von gewisser Bedeutung. Es soll Sache einer weiteren Untersuchung mit

[1]) Diese Berichte 31, 3319 [1898].
[2]) F. Tiemann, diese Berichte 31, 3307 [1898].

grösseren Mengen Material sein, den exacten Beweis dafür, dass die genannten Aldehyde in der That vorliegen, zu erbringen, und event. festzustellen, ob nicht noch niedrigere und höhere Homologe gleichfalls in dem Oel vorkommen.

Burgess scheint den von ihm gefundenen Citronenölaldehyd mit dem Aldehyd des Pommeranzenöles für identisch zu halten. Nach den Untersuchungen von Stephan[1]) ist Letzterer jedoch normaler Decylaldehyd. Wenngleich das Vorkommen desselben im Citronenöl natürlich nicht ausgeschlossen ist, so möchten wir uns in Folge unserer Forschungen doch eher der Ansicht zuneigen, dass der Aldehyd von Burgess, falls er überhaupt rein war, Nonylaldehyd gewesen ist, welcher in Folge seines niedrigeren Siedepunktes leichter mit dem Limonen überdestilliren wird, als der ca. 20° (207—209°) höher siedende Decylaldehyd.

Eine zweite, von Burgess im Citronenöl »neu« aufgefundene, in alkoh. Lösung blau fluorescirende Substanz vom Schmp. 145° dürfte ohne Zweifel identisch mit jenem fluorescirenden Körper sein, welcher dem mit der Verarbeitung von Citronenöl sich beschäftigenden Fachmann seit langem wohlbekannt ist und aus den schmierigen, gelbbraunen Rückständen der Citronenöldestillation auszukrystallisiren pflegt. Dieser Körper ist schon einige Male »entdeckt« worden. Zuerst[2]) hat Crismer unseres Wissens denselben aus Rückständen der Vacuumdestillation von Citronenöl isolirt (Schmp. 143—144°); ca. zehn Jahre später wurde er von Theulier[3]) noch einmal aufgefunden und als »Citrapten« beschrieben (Schmp. 145°).

Diese ist übrigens nicht die einzige fluorescirende Verbindung des Citronenöles; durch Schütteln des Oeles mit Bicarbonatlösung, Ansäuern der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern erhält man geringe Mengen von mit Wasserdampf theils flüchtigen, theils nicht flüchtigen Säuren, von denen die Letzteren schwach blau fluoresciren und sich in Alkalicarbonaten mit prachtvoll hellblauer Fluorescenz lösen. — Auch die höher siedenden, sauerstoffhaltigen Fractionen der Citronenöldestillation fluoresciren schwach blau in Folge des geringen Gehalts an einer Substanz, welche vielleicht identisch mit Anthranilsäuremethylester ist, den Parry[4]) spurenweise im Citronenöl aufgefunden haben will.

Leipzig, 11. August 1901, Laboratorium von Heine & Co.

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 523 [1901].

[2]) Bull. soc. chim. [3] 6, 30; diese Berichte 24, Ref. 661 [1891].

[3]) Rev. gén. de Chim. pure et appliquée 3, 421; vergl. Chem. Centralbl. 1901, I, 113.

[4]) Chemist and Druggist 56, 993 [1900].

434. Julius Schlenker: Ueber 4.5-Dimethylpyrimidin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 10. August 1901.)

Nachdem es gelungen war, das aus Harnstoff und Acetessigester erhältliche

Methyluracil	in	4-Methylpyrimidin
NH—C.CH₃		N—C.CH₃
CO CH		CH CH
NH—CO		N=CH

überzuführen[1]), konnte es voraussichtlich keine Schwierigkeiten bieten, 5-Alkyl-4-methylpyrimidine herzustellen, wenn Alkylmethyluracile der Constitution

NH—C.CH₃
CO C.X I.
NH—CO

zur Verfügung standen.

Körper von dieser Formel lassen sich nun aber, wie bereits Behrend[2]) angiebt, gegen Erwartung aus Harnstoff und Alkylacetessigestern nicht herstellen.

Da aber nach Behrend und Jäger[3]) die Imidoderivate dieser Körper

NH—C.CH₃
NH:C C.X II.
NH—CO

sehr bequem aus Guanidin und Alkylacetessigestern gewonnen werden, so veranlasste mich Hr. Prof. Gabriel, zu versuchen, ob Verbindungen der Constitution II sich in solche der Formel I überführen lassen.

Ich habe die betreffenden Versuche am Imidodimethyluracil durchgeführt: Letzteres ergab bei der Behandlung mit Salpetrigsäure oder noch besser durch Spaltung mit Salzsäure in der That das erwünschte Dimethyluracil (= 4.5.2.6-Dimethyldioxypyrimidin), welches mit Phosphoroxychlorid in 4.5.2.6-Dimethyldichlorpyrimidin und durch darauffolgende Reduction in 4.5-Dimethylpyrimidin verwandelt werden konnte.

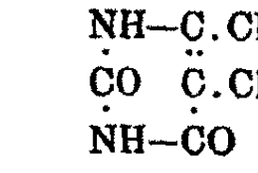
Diese Verbindungen und einige andere, die ebenfalls aus dem Dimethyldichlorpyrimidin hervorgehen, sollen im Folgenden kurz beschrieben werden.

---

[1]) S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 32, 1525 [1899].
[2]) Ann. d. Chem. 229, 5. [3]) Ebenda 262, 365.

Ich möchte nur vorausschicken, dass sich die zu besprechenden Abkömmlinge des 4.5-Dimethylpyrimidins nicht nur in der Entstehungsweise, sondern auch im Verhalten den entsprechenden Derivaten des 4-Methylpyrimidins [1]) völlig an die Seite stellen.

4.5.2.6-Dimethyldioxypyrimidin (= 4.5-Dimethyluracil),



Das als Ausgangsmaterial dienende Imidodimethyluracil wurde nach Jäger aus 90 g Guanidincarbonat und 144 g Methylacetessigester in einer Ausbeute von 95 g = 70 pCt. der Theorie erhalten. Um das Product in das gewünschte Dimethyluracil zu verwandeln, musste man die darin enthaltene NH_2- (resp. NH-) Gruppe in OH (resp. O) überführen. Zu diesem Zwecke wurde die Imidoverbindung in salzsaurer Lösung mit salpetriger Säure behandelt: in der That vollzog sich die gewünschte Umsetzung. Da aber die Ausbeute nur ca. 50 pCt. betrug, wurde zur Erzielung eines besseren Ergebnisses die Amidogruppe durch Erhitzen mit Salzsäure gegen Hydroxyl ausgetauscht. Ich verfuhr dabei wie folgt.

10 g Imidodimethyluracil werden mit 40 ccm rauchender Salzsäure im Einschmelzrohr 36 Stunden lang auf 150° erhitzt. Der trübe, bräunlich gewordene Bombeninhalt wird mit Wasser verdünnt, wobei das in verdünnten Säuren unlösliche Dimethyluracil ausfällt. Man krystallisirt es aus heissem Wasser um. Die Ausbeute beträgt 7.5 g = 75 pCt. der Theorie.

Das Dimethyluracil bildet zugespitzte Stäbchen und schmilzt bei 290°. Es ist unzersetzt destillirbar und condensirt sich aus den entstehenden weissen Nebeln in Form feiner Krystalle. Es ist sowohl in Kalilauge, als auch in warmer verdünnter und kalter concentrirter Salzsäure löslich. Von heissem Wasser, warmem Alkohol, Aceton und Nitrobenzol wird es leicht, von Aether, Benzol und Chloroform fast garnicht aufgenommen.

0.2153 g Sbst.: 0.4057 g CO_2, 0.1124 g H_2O. — 0.1989 g Sbst.: 0.3726 g CO_2, 0.1059 g H_2O. — 0.2558 Sbst.: 45 ccm N (20°, 748 mm).

$C_6N_2H_8O_2$. Ber. C 51.43, H 5.71, N 20.00.
Gef. » 51.34, 51.09, » 5.79, 5.91, » 19.81.

4.5.2.6-Dimethyldichlorpyrimidin.

30 g Dimethyluracil werden mit 60 ccm Phosphoroxychlorid bis zur Lösung erhitzt, wobei meist eine sehr plötzliche Reaction eintritt. Die Lösung giesst man auf Eisstückchen, filtrirt die Fällung

[1]) S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 32, 1525, 2921 [1899].

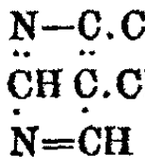
ab und reinigt sie nach dem Waschen und Trocknen durch Destillation oder vortheilhafter durch Ausäthern und Verdunsten der ätherischen Lösung. Auch aus dem Filtrat kann man durch Ausäthern noch Substanz gewinnen. Die Ausbeute beträgt etwa 80 pCt. der Theorie.

0.2432 g Sbst.: 35.6 ccm N (24°, 741,5 mm). — 0.2727 g Sbst.: 0.4420 g AgCl.

$C_6N_2H_6Cl_2$. Ber. N 15.82, Cl 40.11.
Gef. » 16.00, » 40.08.

Der Chlorkörper schmilzt bei 70—71°, siedet unzersetzt bei 249—250°, ist in concentrirter Salzsäure löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig, riecht nach Acetamid und greift die Schleimhäute stark an. Er wird von Aether, Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und Nitrobenzol leicht aufgenommen. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt er in langen, schief abgeschnittenen Säulen, die sich oft zu federähnlichen Gebilden vereinigen. Aus wenig heissem Ligroïn schiesst er in langen Stäbchen an.

4.5-Dimethylpyrimidin,



40 g Dichlorverbindung werden mit 4 L Wasser und 200 g Zinkstaub so lange in einer Blechflasche am Rückflusskühler gekocht, bis sich im Kühlrohr keine Oeltröpfchen der Chlorbase mehr zeigen. Hierauf werden $^4/_5$ der Flüssigkeit abdestillirt[1]). Das Destillat wird, falls es alkalisch reagirt, mit etwas Säure neutralisirt und sodann mit einer heissen Lösung von 100 g Sublimat in 500 ccm Wasser versetzt. Es fällt eine Doppelverbindung von Sublimat mit Dimethylpyrimidin. Man saugt sie ab und destillirt das abgepresste Salz mit einer concentrirten Lösung von 100 g Natriumsulfid aus einer Kupferblase. Das Destillat wird mit festem Kali übersättigt und das dadurch abgeschiedene Oel destillirt. Die Ausbeute beträgt circa 15 g = 60 pCt. der Theorie.

0.2034 g Sbst.: 0.4942 g CO_2, 0.1385 g H_2O. — 0.1200 g Sbst.: 28.8 ccm N (24°, 743 mm).

$C_6N_2H_8$. Ber. C 66.66, H 7.41, N 25.93.
Gef. » 66.26, » 7.57, » 26.29.

In einer Mischung von Eis und Kochsalz erstarrt das 4.5-Dimethylpyrimidin zu weissen Nadeln, die bei + 3° wieder schmelzen. Sein Siedepunkt liegt bei 176.5—177° (Faden ganz im Dampf). Es riecht chinolinartig und mischt sich mit Wasser, ohne ihm alkalische Reaction zu geben.

[1]) Die in der Blechflasche verbliebene, vom Zinkstaub abfiltrirte Flüssigkeit zeigt eine smaragdgrüne Farbe, die sich an der Luft von oben her blau und schliesslich roth färbt, wobei allmählich ein rothschwarzes, in Kali unlösliches Pulver ausfällt.

Die freie Base bildet mit Platinchlorid gelbliche Häutchen, die sich nach einigem Stehen zu kleinen, kugelartig vereinigten, spitzigen Kryställchen verdichten. Dieses Salz schmilzt bei 242—243° unter Aufschäumen und Dunkelfärbung. Seine Analyse stimmt annähernd auf die Formel:

$$2\,C_6N_2H_8 + PtCl_4.$$

0.1837 g Sbst.: 0.0638 g Pt.

$(C_6N_2H_8)_2PtCl_4$. Ber. Pt 35.26. Gef. Pt 34.75.

Mit Goldchlorid fällt aus der Lösung der Base eine dicke, hellgelbe Emulsion, aus der sich bald Krystallklümpchen abscheiden, die aus ganz feinen Nädelchen bestehen. Das in Wasser und concentrirter Salzsäure schwer lösliche Salz schmilzt bei 120° unter Dunkelrothfärbung und ist nach der Analyse: $C_6N_2H_8 + AuCl_3$.

0.2892 g Sbst.: 0.1382 g Au.

$C_6N_2H_8AuCl_3$. Ber. Au 47.87. Gef. Au 47.78.

Mit Quecksilberchlorid giebt die Base auch in sehr verdünnter wässriger Lösung einen weissen, aus zarten Nadeln bestehenden Niederschlag, der in heissem Wasser löslich ist. Er schmilzt bei 207° und hat nach der Analyse die Zusammensetzung:

$$C_6N_2H_8 + 2\,HgCl_2.$$

0.2044 g Sbst.: 0.1458 g HgS.

$C_6N_2H_8(HgCl_2)_2$. Ber. Hg 61.54. Gef. Hg 61.49.

Durch Bichromat wird das Dimethylpyrimidin nicht gefällt. Mit Ferrocyankalium bildet es einen dicken, weissen, aus tafelförmigen Krystallen bestehenden Niederschlag, mit Silbernitrat einen Brei weisser Stäbchen, die beim Erhitzen verpuffen, und mit Bromwasser einen aus kleinen, zerfetzten Stäbchen bestehenden Niederschlag, der nach dem Absaugen auf Thon an der Luft bräunlich und schmierig wird. Mit Jodwismuthkalium giebt die Base sowohl direct, als auch in salzsaurer Lösung eine schöne hellrothe Fällung von spitzrhombischen Nadeln. Mit Salzsäure eingedampft, bildet sie eine Kruste langer Nadeln des Chlorhydrats, die sich auf dem Wasserbade verflüchtigen und aus der Luft Wasser anziehen.

Methylpyrimidinmonocarbonsäure.

5 g Dimethylpyrimidin werden in 500 ccm Wasser gelöst und in einer Blechflasche 3—4 Stunden lang gelinde erhitzt. Während dieser Zeit lässt man eine auf die Bildung der Dicarbonsäure berechnete Menge von Permanganat, nämlich 30 g in 1000 ccm Wasser, zufliessen. Die Permanganatlösung wird hierbei fast völlig entfärbt. Man filtrirt vom Braunstein ab und destillirt das Filtrat so lange, als das Destillat mit Quecksilberchlorid noch eine Fällung giebt. Man gewinnt so etwa ein Drittel der Base unverändert zurück. Der Rest

des Filtrates wird dann auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Salpetersäure neutralisirt. Die bei der Oxydation entstandene Oxalsäure fällt man danach heiss mit Calciumnitrat aus und scheidet aus dem Filtrat in der Wärme mit Kupfernitrat das Kupfersalz der neuen Carbonsäure aus. Letzteres wird in wenig Wasser aufgeschlämmt und in der Hitze auf dem Wasserbade mit Schwefelwasserstoff behandelt; man filtrirt heiss vom ausgeschiedenen Schwefelkupfer ab. Beim Erkalten des Filtrates scheidet sich dann die neue Säure in derben Nadeln ab, die zur Reinigung aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt werden.

Die Säure schmilzt bei 190° und ist der Analyse zu Folge nicht die erwartete Dicarbonsäure, sondern eine Monocarbonsäure.

0.1856 g Sbst.: 0.3527 g CO_2, 0.0751 g H_2O. — 0.1660 g Sbst.: 28.7 ccm N (9.5°, 753.5 mm).

$C_6N_2H_6O_2$. Ber. C 52.17, H 4.35, N 20.29.
Gef. » 51.83, » 4.49, » 20.56.

Die wässrige Lösung der Säure färbt sich mit Eisenvitriol gelbroth. Die Verbindung ist sowohl in Säuren als auch in Alkalien leicht löslich.

Das Ammoniumsalz der Säure bildet seidenartige Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Ihre Lösung giebt mit Silbernitrat eine weisse, schleimige Fällung, mit Mercuronitrat ebenfalls einen weissen, gelatinösen Brei und mit Kupfersulfat ein hellblaues, aus Rhomben bestehendes Salz, welches bei 100° unter Verwitterung hellgrün wird. Das Kupfersalz schmilzt, vorsichtig erhitzt, bei 259—260°.

0.2624 g Sbst.: 0.0624 g CuO.

$(C_6N_2H_5O_2)_2Cu$. Ber. CuO 23.55. Gef. CuO 23.74.

Die Ausbeute an Säure bleibt stets ziemlich gering, auch wenn man nur die für die Bildung der Monocarbonsäure berechnete Menge Permanganat anwendet.

Die vorliegende Monocarbonsäure muss ihrer Entstehung nach das Carboxyl entweder bei 4 oder bei 5 enthalten, sodass nach seiner Abspaltung entweder 5-Methylpyrimidin oder 4-Methylpyrimidin resultiren wird.

Die Abspaltung der Elemente der Kohlensäure vollzieht sich leicht, wenn man die Carbonsäure langsam in einem kleinen Kölbchen erhitzt, wobei eine bald krystallinisch erstarrende Flüssigkeit übergeht. Das Destillat wird zur völligen Befreiung von unzersetzt übergegangener Säure nochmals destillirt. Das Product siedet bei ca. 145° und schmilzt bei etwa 15°. Da nun das bereits bekannte 4-Methylpyrimidin[1]) bei 142° siedet, dagegen selbst bei —15° nicht erstarrt, dürfte die neue Base nicht 4-Methylpyrimidin, sondern

[1]) Diese Berichte 32, 1525 [1899].

5-Methylpyrimidin sein, und demgemäss die Carboxylgruppe der Säure bei 4 stehen. Leider war die Menge des verfügbaren Materials zu gering, als dass eine Analyse der Base hätte ausgeführt werden können.

Die wässrige Lösung des 5-Methylpyrimidins bläut Lakmus nicht und giebt mit Chlorgold eine weissgelbe Emulsion, die sich zu feinen Nadeln verdichtet, mit Silbernitrat kleine, zugespitzte Tafeln und Stäbchen, mit Sublimat weisse, zerfetzte Nädelchen und mit wässriger Pikrinsäure gelbe, ziemlich leicht lösliche, rhombische Tafeln. Mit Bromwasser entsteht eine gelbe, wieder verschwindende Fällung. Mit Jodwismuthkalium dagegen bildet sich sowohl in wässriger, als auch in salzsaurer Lösung eine dicke, dunkelrothe Emulsion, die sich zu Rhomben verdichtet. Von Platinchlorid, Ferrocyankalium und Bichromat wird sie nicht gefällt.

Die Base selbst krystallisirt in zugespitzten Stäben resp. Säulen und besitzt einen intensiven Geruch.

Derivate des 4.5-Dimethylpyrimidins.

I. Derivate, welche in 2 eine Amidogruppe enthalten.

4.5-Dimethyl-2-amido-6-chlorpyrimidin.

60 g Imidodimethyluracil werden mit 100 ccm Phosphoroxychlorid über einer kleinen Flamme erhitzt, wobei unter lebhafter Salzsäureentwickelung Lösung eintritt. Man giesst die klare Flüssigkeit auf Eisstückchen und übersättigt sie, nachdem Alles wieder in Lösung gegangen ist, unter guter Kühlung mit Ammoniak. Der hierbei abgeschiedene Körper wird abgesaugt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

0.1800 g Sbst.: 0.1641 g AgCl. — 0.1630 g Sbst.: 38.8 ccm N (21°, 755.5 mm).

$C_6N_3H_8Cl$. Ber. N 26.66, Cl 22.54.
Gef. » 26.92, » 22.55.

Die Ausbeute ist ziemlich gering, nämlich etwa 30 g, gleich 45 pCt. der Theorie.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 215—216°; über einer kleinen Flamme kann sie unzersetzt destillirt werden. Sie ist löslich in viel heissem Wasser, ferner in kaltem Chloroform, in warmem Alkohol, Aether, Nitrobenzol, Aceton und Benzol, schwerer in heissem Ligroïn. Sie krystallisirt in Stäben, die vielfach beiderseits zugespitzt sind. Ihre alkoholische Lösung giebt mit alkoholischer Pikrinsäurelösung feine, gelbe Täfelchen und Stäbchen vom Schmp. 198°. Aus der salzsauren Lösung der Base setzen sich beim Verdunsten lange, glänzende Nadeln des Chlorhydrats ab, das mit Platinchlorid lange, röthlich-gelbe Nadeln giebt, die in Wasser unlöslich sind

und bei etwa 250° schmelzen. Mit Goldchlorid entsteht eine dicke, hellgelbe Emulsion, die sich aus ganz feinen, langen Nadeln vom Schmp. 160° zusammensetzt, und mit Ferrocyankali eine kräftige Fällung feiner Nädelchen.

4.5-Dimethyl-2-amido-6-thiopyrimidin

bildet sich, wenn man 3.2 g 4.5-Dimethyl-2-amido-6-chlorpyrimidin mit 10 ccm alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung (2.4-fach normal) eine Stunde lang im Druckrohr auf 100° erhitzt. Der krystallinische Rohrinhalt wird mit Wasser verdünnt, abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0.1056 g Sbst.: 0.1580 g $BaSO_4$.

$C_6N_3H_9S$. Ber. S 20.65. Gef. S 20.55.

Der Körper ist gut löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aceton und Nitrobenzol; dagegen in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn sehr schwer löslich und krystallisirt in derben Prismen.

Er sintert von 240° an; von 255° an zeigen sich einzelne Tröpfchen an den Wandungen des Schmelzpunktröhrchens, während die Hauptmenge erst bei 270° zu einer braunen Flüssigkeit zusammenschmilzt. Auf dem Uhrglase und im Reagensrohr erhitzt, hinterlässt die Substanz einen beträchtlichen braunen Rückstand. Sie löst sich sowohl in verdünnter Salzsäure als auch in Kalilauge. Ihre salzsaure Lösung giebt mit Chlorgold röthlich-gelbe Krystallklümpchen, mit Platinchlorid weisse Häutchen, mit Bichromat im Augenblick des Zusammenbringens einen gelben, dann wieder verschwindenden Niederschlag und mit wässriger Prikrinsäure derbe, gelbe Stäbchen.

4.5-Dimethyl-2-amido-6-anilidopyrimidin.

Ueber freier Flamme werden 1.6 g Amidochlorverbindung mit 1.9 g Anilin im Reagensrohr erhitzt, wobei eine ziemlich heftige Reaction eintritt. Das krystallinische Umwandlungsproduct löst man in kochendem Wasser und versetzt es mit Ammoniak: hierbei scheidet sich eine milchige, bald krystallinisch erstarrende Fällung ab. Die Substanz wird aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt.

0.1853 g Sbst.: 0.4576 g CO_2, 0.1085 g H_2O. — 0.1572 g Sbst.: 34.2 ccm N (12°, 767 mm).

$C_{12}N_4H_{14}$. Ber. C 67.29, H 6.55, N 26.17.

Gef. » 67.35, » 6.51, » 26.06.

Die Amidoanilidoverbindung schmilzt bei 202—203° und ist nur sehr schwer ohne Zersetzung zu destilliren. In sehr viel verdünnter Salzsäure löst sie sich auf. Aus der heissen, salzsauren Lösung fällt ein Chlorhydrat in langen, seidenglänzenden Nädelchen. Dieses liefert mit Platinchlorid einen weisslich-gelben, gelatinösen Brei, mit

Goldchlorid eine rothbraune Emulsion, die aus einem Haufwerk zarter Nadeln besteht, mit Bichromat orangegelbe, feine Nädelchen und mit wässriger Pikrinsäure einen gelben, schleimigen Niederschlag.

Die Lösung der Substanz in viel heissem Wasser bläut Lakmus.

Ferner ist sie in warmem Alkohol, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol und Aceton löslich, schwerer in warmem Aether, unlöslich in warmem Ligroïn und krystallisirt in derben, stark lichtbrechenden Pyramiden.

4.5-Dimethyl-2-amidopyrimidin.

Es gelingt nicht, das 4.5-Dimethyl-2-amido-6-chlorpyrimidin durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor zu der in der Ueberschrift genannten Base zu reduciren; man erhält vielmehr, indem das Halogen gegen Hydroxyl ausgetauscht wird, das Jaegersche Imidodimethyluracil zurück. Dagegen gelingt die Reduction unter folgenden Bedingungen.

30 g Dimethyl-2-amido-6-chlorpyrimidin lässt man mit 240 g frischem Zinkstaub und 3 L Wasser 2 Stunden lang am Rückflusskühler kochen. Die vom Zink heiss abfiltrirte Lösung wird eingedampft und mit Kali stark übersättigt, wobei das ausfallende Zinkoxyd wieder in Lösung geht, während die neue Base ungelöst bleibt. Bequemer ist es, die heiss filtrirte Lösung bis zur beginnenden Krystallisation einzudampfen und dann erkalten zu lassen. Die Amidobase fällt dann in langen Nadeln aus und kann aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

Sie zeigt zwar nahezu denselben Schmelzpunkt wie die Amidochlorverbindung, nämlich 214—215°, enthält aber den Analysen zu Folge kein Chlor mehr.

0.1927 g Sbst.: 0.4130 g CO_2, 0.1301 g H_2O. — 0.1153 g Sbst.: 36.2 ccm N (24°, 738 mm).

$C_6N_3H_9$. Ber. C 58.54, H 7.32, N 34.15.
Gef. » 58.45, » 7.51, » 34.16.

Beim Erhitzen verflüchtigt sie sich in Form dichter, weisser Flocken. Allmählich verdunstet sie auch auf dem Wasserbade. Ihre heisse, wässrige Lösung bläut Lakmus nicht, ganz im Gegensatz zu der später noch zu beschreibenden isomeren 6-Amidobase. Sie wird von kaltem Chloroform, warmem Alkohol, Aceton, Benzol und Nitrobenzol leicht, von warmem Aether schwer, warmem Ligroïn noch schwerer aufgenommen und krystallisirt in feinen, glänzenden, zugespitzten Nadeln, die sich mit den Längsseiten an einander lagern und dabei lange, gezähnte Stäbchen bilden.

Beim Verdunsten der salzsauren Lösung bilden sich lange, gefiederte Stäbchen des Chlorhydrates. Mit Platinchlorid fallen aus der Lösung desselben röthlich-gelbe Stäbchen und Täfelchen eines

Platinsalzes $C_6H_9N_3.H_2PtCl_6$, die bei 227° unter Aufschäumen schmelzen.

0.1362 g Sbst.: 0.0406 g Pt.

$(C_6N_3H_9)_2PtCl_6H_2$. Ber. Pt 29.78. Gef. Pt 29.82.

Mit Goldchlorid entsteht eine gelbweisse Emulsion, die in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Verdunstet man diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, so fallen lange, gelbe Nadeln (I) von der Zusammensetzung $C_6N_3H_9 + AuCl_4H$ aus. Sie schmelzen bei 112°, schnell erhitzt etwas höher, und verwandeln sich hierbei in ein rothes Goldsalz (II), das dann seinerseits, vorsichtig erhitzt, bei 142° schmilzt und bei 165° völlig zersetzt wird. Dasselbe rothe Salz erhält man, wenn man die wässrige Lösung des gelben Salzes kocht; dabei fallen rothbraune Flocken aus, deren Menge beim Erkalten noch zunimmt (III). Die beiden rothen Salze haben die Formel

$$C_6N_3H_9 + AuCl_3.$$

I. 0.0918 g Sbst.: 0.0389 g Au.

$C_6N_3H_9, AuCl_4H$. Ber. Au 42.55. Gef. Au 42.37.

II. 0.2166 g Sbst.: 0.1012 g Au.

$C_6N_3H_9, AuCl_3$. Ber. Au 46.19. Gef. Au 46.72.

III. 0.0675 g Sbst.: 0.0314 g Au.

$C_6N_3H_9, AuCl_3$. Ber. Au 46.19. Gef. Au 46.52.

Mit Ferrocyankalium giebt die Base in salzsaurer Lösung weisslichgelbe Tafeln.

Das aus alkoholischer Lösung gefällte Pikrat $C_6N_3H_9, C_6N_3H_3O_7$ hat den Schmp. 250°.

0.1856 g Sbst.: 40 ccm N (27°, 761 mm).

$C_{12}N_6H_{12}O_7$. Ber. N 23.86. Gef. N 23.82.

Wir sehen aus den Verbindungen der Base, dass sie stets einsäurig fungirt wie das Dimethylpyrimidin selbst, dass also die Einführung der Amidogruppe in 2 den basischen Charakter nicht erhöht.

Ein Versuch, die 2-Amidobase durch Erwärmen ihrer salzsauren Lösung mit Natriumnitrit in die entsprechende 2-Oxybase zu verwandeln, verlief resultatlos: der Amidokörper blieb unverändert und es entwickelte sich kein Stickstoff.

II. Derivate, welche in 6 eine Amidogruppe enthalten.

4.5-Dimethyl-6-amido-2-chlorpyrimidin.

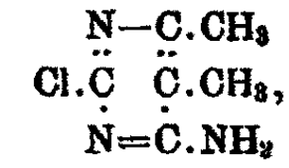
Man erhitzt 10 g Dimethyldichlorpyrimidin mit 60 ccm alkoholischem Ammoniak 6 Stunden lang im Einschlussrohr auf 100°. Der krystallinische Rohrinhalt wird nach dem Verjagen des Alkohols zur Entfernung von Salmiak mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Das pulverisirte Product kocht man mit 60 ccm Benzol ½ Stunde

lang am Rückflusskühler und filtrirt heiss vom Ungelösten (I, 5 g) ab. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten Krystalle (II, 2.5 g) aus.

I wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Product zeigt den Schmp. 182 – 183° und krystallisirt in schief abgeschnittenen resp. schief zugespitzten Säulen.

II besitzt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den Schmp. 215° und krystallisirt in geraden Säulen resp. zugespitzten Nadeln.

Beide Körper sind der Analyse zu Folge Dimethylamidochlorpyrimidine. Da II nach Schmelzpunkt und Krystallform identisch mit dem aus Imidodimethyluracil erhaltenen 2-Amido-6-chlorkörper ist, so bleibt für I nur die Formel des 4.5-Dimethyl-6-amido-2-chlorpyrimidins,



übrig.

Analyse von I:

0.2028 g Sbst.: 47.2 ccm N (19°, 760 mm). — 0.1830 g Sbst.: 0.1652 g AgCl.

$C_6N_3H_8Cl$. Ber. N 26.66, Cl 22.54.
Gef. » 27.76, » 22.30.

Analyse von II:

0.1524 g Sbst.: 34.6 ccm N (13°, 750 mm).

$C_6N_3H_8Cl$. Ber. N 26.66. Gef. N 26.47.

Das Dimethyl-6-amido-2-chlorpyrimidin ist im Gegensatz zu seinem Isomeren auch ohne besondere Vorsicht unzersetzt destillirbar.

Es löst sich in viel kaltem Chloroform, heissem Wasser, Alkohol, Aether, Nitrobenzol und Aceton, schwerer in Benzol, sehr schwer in Ligroïn. In verdünnter Salzsäure ist es leicht löslich; beim Verdunsten erhält man das Chlorhydrat in langen, seidenglänzenden Stäben. Dieses bildet mit Platinchlorid gelbe, leicht lösliche, citronengelbe, derbe Nadeln, mit Bichromat feine, orangefarbene Säulen und mit Pikrinsäure zarte Nädelchen. Mit Ferrocyankalium entsteht keine Fällung.

4.5-Dimethyl-6-amido-2-thiopyrimidin.

1.6 g der Amidochlorbase vom Schmelzpunkt 182° werden mit 15 ccm alkoholischem Kaliumsulfhydrat (3-fach normal) 2 Stunden lang im Druckrohr auf 150° erhitzt. Den krystallinischen Rohrinhalt verdünnt man mit Wasser, filtrirt ihn ab und krystallisirt ihn aus heissem Wasser um. Die Substanz zersetzt sich nach vorherigem

Sintern über 300°. Auf dem Uhrglase kann sie über einer kleinen Flamme, ohne zu schmelzen, als weisser Dampf verflüchtigt werden.

0.1217 g Sbst.: 0.1810 g $BaSO_4$.

$C_6N_3H_9S$. Ber. S 20.65. Gef. S 20.42.

Der Körper ist sowohl in Kalilauge, als auch in verdünnter Salzsäure leicht löslich. Beim Stehen fällt aus der salzsauren Lösung ein Chlorhydrat in langen Nadeln aus. Die Lösung desselben giebt mit Chlorgold eine dicke, rothe, aus Klümpchen bestehende Fällung, mit Platinchlorid eine gelbe Emulsion, die sich zu runden Kryställchen verdichtet, und mit wässriger Pikrinsäure langgestreckte, gelbe Nadeln.

Das Dimethylamidothiopyrimidin wird von wenig heissem Wasser, ferner von Alkohol, Nitrobenzol und Aceton gut, dagegen von Benzol, Ligroïn, Chloroform und Aether nur wenig gelöst. Es krystallisirt in langen, sternartig angeordneten Nadeln und Stäbchen.

4.5-Dimethyl-6-amido-2-anilidopyrimidin.

Beim Erhitzen von 1.6 g Amidochlorverbindung (Schmp. 182°) mit 1.9 g Anilin über freier Flamme erhält man eine klare Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem Krystallbrei gesteht. Man löst die Krystallmasse in heissem Wasser und versetzt sie mit Kali, wodurch die neue Base ausfällt. Etwa vorhandenes, überschüssiges Anilin wird durch Wasserdampf entfernt. Nach dem Erkalten saugt man die zurückgebliebene Base ab und krystallisirt sie aus Benzol oder Wasser um. Sie schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 166° und ist unzersetzt destillirbar.

0.2123 g Sbst.: 0.5224 g CO_2, 0.1261 g H_2O. — 0.1096 g Sbst.: 23.6 ccm N (10.5°, 769 mm).

$C_{12}N_4H_{14}$. Ber. C 67.29, H 6.55, N 26.17.
Gef. » 67.11, » 6.60, » 26.03.

Die 6-Amido-2-anilidoverbindung ist im Gegensatz zu dem isomeren 2-Amido-6-anilidokörper schon in wenig verdünnter Salzsäure löslich (s. oben), beim Reiben fällt ein Chlorhydrat in schief abgeschnittenen Säulen aus. Die Lösung dieses Salzes in wenig concentrirter Salzsäure bildet mit Goldchlorid, Platinchlorid, Bichromat, Ferrocyankalium und Pikrinsäure krystallinische Fällungen.

Die Substanz ist leicht löslich in heissem Wasser und bläut, wie die isomere Verbindung, Lakmus.

Sie löst sich ferner in Alkohol, Aether, Chloroform, Nitrobenzol und warmem Benzol, dagegen nicht in Ligroïn und krystallisirt, sofern sie nicht in klebrigem Zustande verbleibt, wozu sie grosse Neigung hat, in schief abgeschnittenen Stäbchen und Täfelchen.

4.5-Dimethyl-6-amidopyrimidin.

4.8 g Amidochlorbase vom Schmp. 182° werden mit 35 g Zinkstaub und 500 ccm Wasser 4 Stdn. lang am Rückflusskühler gekocht. Man dampft die heiss filtrirte Lösung ein, fällt die Base mit überschüssigem Kali und krystallisirt sie aus wenig heissem Wasser um.

Die Substanz schmilzt bei 230° und ist unzersetzt destillirbar.

0.1834 g Sbst.: 0.3927 g CO_2, 0.1204 g H_2O. — 0.1150 g Sbst.: 34.2 ccm N (17°, 747 mm).

$C_6N_3H_9$. Ber. C 58.54, H 7.32, N 34.15.
Gef. » 58.40, » 7.29, » 33.90.

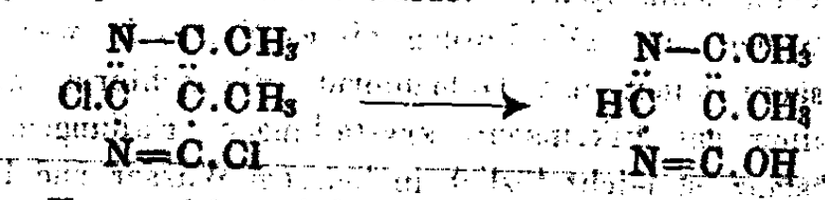
Die wässrige Lösung des 4.5-Dimethyl-6-amidopyrimidins bläut Lakmus im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Isomeren. Es ist leicht löslich in warmem Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und Nitrobenzol, schwerer in Aether, unlöslich in Ligroïn. Es krystallisirt in derben Stäben die zum Theil schief abgeschnitten oder verrundet sind. Die Lösung in verdünnter Salzsäure lässt beim Verdunsten lange, federartig angeordnete Stäbe des Chlorhydrates fallen. Mit Platinchlorid, Chlorgold, Bichromat, Ferrocyankalium und Pikrinsäure giebt das Chlorhydrat krystallinische Niederschläge.

Dieselbe Amidobase $C_6N_3H_9$ entsteht, wenn man 1.6 g Chlorbase (Schmp. 182°) mit 1 g rothem Phosphor und 9 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° eine Stunde lang kocht: sie wird aus der vom Phosphor abfiltrirten Lösung mit Kali abgeschieden.

III. Derivate, welche in 2 Wasserstoff enthalten.

4.5-Dimethyl-6-oxypyrimidin.

Wir haben gesehen, dass bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Dimethyl-2-amido-6-chlorpyrimidin keine Reduction, sondern eine Hydrolyse und Rückbildung ,von Imidodimethyluracil (= Amidooxypyrimidin) stattfindet, während bei dem Dimethyl-6-amido-2-chlorkörper die Reduction zu Dimethyl-6-amidopyrimidin eintritt. Hieraus liess sich mit einiger Wahrscheinlichkeit den Schluss ziehen, dass die 2.6-Dichlorverbindung, mit Jodwasserstoff behandelt, ihr in 2 befindliches Halogen gegen Wasserstoff und ihr in 6 befindliches Halogen gegen Hydroxyl austauschen würde:



Diese Voraussicht wird durch die Analyse und das Verhalten (s. w. unten) des Productes bestätigt, welches man wie folgt herstellt.

In ein warmes Gemisch von 120 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° und 15 g rothem Phosphor werden nach und nach 30 g Dichlorverbindung eingetragen, wobei jedesmal ein heftiges Aufschäumen statt-

findet. Ist alles eingetragen, so erhitzt man noch ungefähr 15 Minuten lang am Rückflusskühler, verdünnt mit 120 ccm Wasser, filtrirt und destillirt die Jodwasserstoffsäure im Vacuum ab. Den hinterbliebenen Krystallbrei saugt man auf Thon ab, löst ihn in 150 ccm heissem Alkohol und fällt mit Aether. Die Ausbeute beträgt ca. 27 g.

Das erhaltene Product sintert von 200° an; bei 210° haben sich einzelne, an den Wandungen des Schmelzpunktröhrchens haftende, dunkelrothe Tropfen gebildet, während die Hauptmenge erst bei 260° zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt.

Der Analyse zufolge haben wir das Jodhydrat des 4.5-Dimethyl-6-oxypyrimidins vor uns.

0.3322 g Sbst.: 0.3081 g AgJ.

$C_6N_2H_9OJ$. Ber. J 50.39. Gef. J 50.12.

Das Salz ist gelblich und krystallisirt in prismatischen Formen. Es ist leicht löslich in kaltem Wasser und warmem Alkohol, unlöslich resp. schwer löslich in Aether, Aceton, Benzol, Ligroïn und Chloroform. Um die freie Base, das 4.5-Dimethyl-6-oxypyrimidin, zu isoliren, versetzt man eine warme Lösung von 2.5 g Jodhydrat solange mit aufgeschlämmten Silberoxyd, bis eine abfiltrirte, mit Salpetersäure angesäuerte Probe mit Silbernitrat keinen Niederschlag mehr giebt. Dann wird vom Jodsilber abfiltrirt und eingedampft. Die hinterbliebene Krystallkruste krytallisirt man aus Benzol um. Die Substanz schmilzt bei 204° und ist unzersetzt destillirbar.

0.2102 g Sbst.: 0.4460 g CO_2, 0.1257 g H_2O.

$C_6N_2H_8O$. Ber. C 58.06, H 6.45.

Gef. » 57.87, » 6.64.

Der Körper hat sowohl sauren als auch basischen Charakter. Seine concentrirte salzsaure Lösung giebt mit Goldchlorid sowie Platinchlorid leicht lösliche gelbe Täfelchen, mit Pikrinsäure rhombische Tafeln und wird durch Bichromat und Ferrocyankalium nicht gefällt.

Er löst sich leicht in Wasser, Chloroform, Aceton, Nitrobenzol und Ligroïn, ferner in warmem Benzol und Alkohol und krystallisirt in spitzen, rhombischen Tafeln.

Um die Oxybase in das

4.5-Dimethyl-6-chlorpyrimidin

überzuführen, braucht man nicht erst das freie Dimethyloxypyrimidin darzustellen, sondern kann direct das Jodhydrat benutzen. Zu diesem Zwecke werden 10 g Jodhydrat mit 20 ccm Phosphoroxychlorid über einer kleinen Flamme ½ Stunde lang erhitzt. Die entstandene Lösung dampft man zur Entfernung von überschüssigem Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade ein und versetzt das hinterbliebene dunkle Oel unter Zugabe von Eisstückchen mit wässriger, schwefliger Säure. Um eine völlige Entfärbung und Lösung zu bewirken, erwärmt man

schliesslich gelinde unter eventuellem weiteren Zusatze von schwefliger Säure. Die Lösung wird nun unter starker Kühlung mit festem Kali versetzt und die entstandene Emulsion mit Aether aufgenommen. Beim Verdunsten des Aethers erhält man ungefähr 5 g einer weissen, strahligen Masse, die der Analyse zufolge 4.5-Dimethyl-6-chlorpyrimidin ist.

0.1493 g Sbst.: 0.1492 g AgCl.

$C_6N_2H_7Cl$. Ber. Cl 24.91. Gef. Cl 24.72.

Das Dimethylchlorpyrimidin schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 51°, siedet unzersetzt bei 203°, riecht nach Chinolin und verflüchtigt sich beim Aufbewahren an der Luft.

Es ist leicht löslich in verdünnter Salzsäure. Diese Lösung giebt mit Goldchlorid kleine, gelbe, zugespitzte Prismen, mit Ferrocyankalium einen sich wieder lösenden Niederschlag von rhombischen Krystallen und mit Pikrinsäure eine gelbe Emulsion, die sich zu feinen Stäbchen verdichtet. Platinchlorid und Bichromat geben keine Fällungen.

Die Chlorbase wird von allen organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen und krystallisirt in Stäbchen, die sich oft zu farnkrautähnlichen Gebilden vereinigen. Erhitzt man den Chlorkörper mit alkoholischem Ammoniak 5 Stdn. lang auf 150°, so liefert er das vorbeschriebene 4.5-Dimethyl-6-amidopyrimidin vom Schmp. 230°; hierdurch ist bewiesen, dass das Halogen der Chlorbase und ebenso das Hydroxyl der Oxybase in Stellung 6 steht.

4.5-Dimethyl-6-thiopyrimidin.

2.8 g Dimethylchlorpyrimidin werden mit 10 ccm alkoholischem Kaliumsulfhydrat (3-fach normal) eine Stunde lang auf 100° im Rohr erhitzt. Den entstandenen Krystallbrei wäscht man mit Wasser und krystallisirt ihn aus viel heissem Wasser um. Die Substanz erweicht von 200° an; oberhalb 240° zeigen sich einige rothbraune Tröpfchen, und bei 265° schmilzt die Hauptmenge zu einer braunen Flüssigkeit zusammen.

0.1102 g Sbst.: 0.1836 g $BaSO_4$.

$C_6N_2H_8S$. Ber. S 22.86. Gef. S 22.88.

Die Thioverbindung ist sowohl in Kalilauge als auch in verdünnter Salzsäure löslich. Letztere Lösung lässt beim Eindunsten ein in langen Prismen krystallisirendes Chlorhydrat ausfallen. Mit Goldchlorid erhält man in salzsaurer Lösung röthliche Krystallklümpchen, mit Platinchlorid eine weissliche Emulsion, die sich zu gelben Krystallen verdichtet, mit Bichromat einen gelben, wieder verschwindenden Niederschlag, mit Ferrocyankalium gelblich-weisse Stäbchen und mit Pikrinsäure gelbe, dreieckige, wenig scharf umrissene Krystalle. Auf dem Uhrglas erhitzt, verflüchtigt sich die Substanz ohne Rückstand und condensirt sich partiell am Rande des Glases. Sie wird leicht von heissem Wasser, Alkohol, Aceton und Nitro-

benzol, schwerer von warmem Benzol und Chloroform, sehr schwer von Aether und Ligroïn aufgenommen und krystallisirt in prismatischen und tafeligen Formen, die sich mit einander oft zu langgestreckten Stäben vereinigen.

4.5-Dimethyl-6-anilidopyrimidin.

Man lässt 1.4 g Dimethylchlorpyrimidin und 1.8 g Anilin ½ Stde. lang auf dem Wasserbade auf einander einwirken. Der entstandene Krystallbrei wird in Wasser gelöst, die neue Base mit Kali gefällt und überschüssiges Anilin durch Wasserdampf entfernt. Den hinterbliebenen Körper filtrirt man ab und krystallisirt ihn aus viel heissem Wasser um.

Er schmilzt bei 152° und ist unzersetzt destillirbar.

0.1912 g Sbst.: 0.5072 g CO_2, 0.1161 g H_2O.

$C_{12}N_3H_{13}$. Ber. C 72.36, H 6.53.

Gef. » 72.84, » 6.75.

Die Anilidoverbindung zeigt ausgesprochen basischen Charakter, ihre heisse, wässrige Lösung bläut Lakmus. Die Lösung in verdünnter Salzsäure lässt beim Reiben ein Chlorhydrat in langen Nadeln ausfallen, das in mehr Wasser wieder löslich ist. Mit Platinchlorid erhält man in dieser Lösung kleine, an beiden Enden geschlitzte Stäbe, mit Chlorgold und Bichromat feine gelbe Nadeln, mit Ferrocyankalium eine vorübergehende weisse Fällung und mit Pikrinsäure einen gelben Niederschlag.

Die Base ist in Aceton bereits in der Kälte, in Alkohol, Aether und Benzol in der Wärme leicht, in Ligroïn schwer löslich und krystallisirt in prismatisch-tafeligen Formen, die sich bei schnellem Verdunsten des Lösungsmittels zu Gebilden von pfauenfedernartiger Zeichnung vereinigen.

VI. Derivate mit gleichen Substituenten in 2 und 6.

Die Dioxyverbindung und der Dichlorkörper sind bereits bei der Darstellung des Dimethylpyrimidins beschrieben worden.

4.5-Dimethyl-2.6-diamidopyrimidin.

Vorher ist gezeigt worden, dass das Dimethyldichlorpyrimidin beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° nur ein Atom Chlor gegen die Amidogruppe austauscht und die beiden isomeren Amidochlorpyrimidine neben einander entstehen. Erhitzt man nun die Isomeren weiter mit Ammoniak und zwar auf 150°, so wird auch das zweite Atom Chlor abgespalten, und es resultirt die Diamidoverbindung. Zu ihrer Darstellung eignet sich am besten die 2-Amido-6-chlorverbindung, die ja direct aus dem Ausgangsmaterial, dem Imidodimethyluracil, erhalten werden kann.

Man verfährt, wie folgt: 5 g Dimethyl-2-amido-6-chlorpyrimidin werden mit 30 ccm alkoholischem Ammoniak 6 Stunden lang im Rohr auf 150° erhitzt. Der krystallinische Rohrinhalt wird nach dem Verjagen des Alkohols mit Wasser aufgenommen, die entstandene Base mit Kali gefällt, auf Thon abgesaugt und aus Benzol umkrystallisirt.

Sie schmilzt bei 192° und ist unzersetzt destillirbar.

0.2008 g Sbst.: 0.3839 g CO_2, 0.1385 g H_2O. — 0.1071 g Sbst.: 36.7 ccm N (15°, 760 mm).

$C_6N_4H_{10}$. Ber. C 52.17, H 7.25, N 40.58.
Gef. » 52.14, » 7.38, » 40.13.

Die Diamidoverbindung ist in Wasser sehr leicht löslich; ihre Lösung bläut stark Lakmus und giebt, falls sie nicht zu verdünnt ist, mit Goldchlorid lange, gelbe Nadeln, mit Platinchlorid kleine Stäbchen, mit Bichromat kleine, gelbe, tafelige Krystalle und mit Pikrinsäure eine dicke, schleimige Fällung.

Auch in wenig verdünnter Salzsäure ist die Verbindung leicht löslich; aus dieser Lösung fällt aber beim Reiben sofort ein aus rhombischen Blättchen bestehendes Chlorhydrat aus, das sich auf Zusatz von Wasser oder concentrirter Salzsäure wieder auflöst.

Das in concentrirter salzsaurer Lösung erhaltene Platinsalz, $(C_6H_{10}N_4)_2H_2PtCl_6$, schmilzt bei 250°.

0.2880 g Sbst.: 0.0824 g Pt. — 0.1630 g Sbst.: 0.0460 g Pt.
$(C_6N_4H_{10})_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 28.43. Gef. Pt 28.61, 28.22.

Es ergiebt sich also die auffallende Thatsache, dass selbst die Diamidoverbindung nur einsäurig ist, d. h. im Vergleich zum Dimethylpyrimidin in Bezug auf Salzbildung keine Verstärkung der basischen Natur durch die Einführung zweier Amidogruppen erlitten hat.

Die Base löst sich, ausser in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Aceton, warmem Benzol und Nitrobenzol, schwer in Ligroïn und Aether und krystallisirt in schief abgeschnittenen Prismen, resp. langgestreckten Rhomben, die sich oft zu sternartigen Gebilden vereinigen.

4.5-Dimethyl-2.6-dianilidopyrimidin.

Man erhitzt 1.8 g Dichlorverbindung mit 3.7 g Anilin über freier Flamme, bis nach vorhergegangener Lösung unter heftigem Schäumen Reaction eintritt, und lässt dann sofort erkalten. Der entstandene Krystallbrei wird in sehr viel siedendem Wasser gelöst, die neue Base mit Kali gefällt und das überschüssige Anilin durch längeres Kochen entfernt. Man filtrirt ab und nimmt mit Aceton auf; beim Verdunsten desselben erhält man derbe, schief abgeschnittene Prismen, die an der Luft verwittern.

Die bei 100° getrocknete Substanz schmilzt bei 133 — 134°; sie ist unzersetzt destillirbar.

0.2015 g Sbst.: 0.5482 g CO_2, 0.1144 g H_2O. — 0.1348 g Sbst.: 22.5 ccm N (15°, 761 mm).

$C_{16}H_{16}N_4$. Ber. C 74.48, H 6.21, N 19.31.
Gef. » 74.19, » 6.31, » 19.58.

Die Dianilidoverbindung wird von Aether, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol und Aceton ziemlich leicht aufgenommen, schwerer von Alkohol und Ligroïn. Sie kommt aus allen Lösungsmitteln, abgesehen vom Aceton, nicht krystallisirt, sondern in bunten, klebrigen Häutchen heraus. Aus viel siedendem Wasser fällt sie in silberglänzenden, sich am Filtrirpapier festsaugenden Flittern.

4.5-Dimethyl-2.6-dithiopyrimidin.

Es werden 3.5 g Dichlorverbindung mit 25 ccm alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung (3-fach normal) 2 Stunden lang auf 100° im Rohr erhitzt. Den entstandenen Krystallbrei versetzt man mit Wasser, saugt ihn ab und krystallisirt ihn aus heissem Alkohol um.

Die gelbliche Substanz wird über 300° braun und zersetzt sich schliesslich, ohne zu schmelzen.

0.1043 g Sbst.: 0.2849 g $BaSO_4$.

$C_6N_2H_8S_2$. Ber. S 37.21. Gef. S 37.51.

Ueber einer kleinen Flamme kann man die Dithioverbindung auf dem Uhrglase fast ganz unzersetzt destilliren, wobei die einzelnen Theilchen der Substanz, von ihrem eigenen Dampfe getragen, über das Uhrglas hinschweben. Am Rande des Glases condensirt sie sich wieder in gelblichen Krystallen. Sie hat ausgesprochen sauren Charakter, ist in Kalilauge leicht löslich, dagegen selbst in starker Salzsäure unlöslich. Von heissem Alkohol, Aceton und Nitrobenzol wird sie leicht aufgenommen, dagegen nicht von Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn und Wasser. Sie krystallisirt in langgestreckten Stäbchen.

4.5-Dimethyl-2.6-dimethoxypyrimidin.

In eine Lösung von 1 g Natrium in 25 ccm Methylalkohol trägt man 3.5 g Dichlorverbindung ein. Das Gemisch wird ½ Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, wobei sich Krystalle von Kochsalz abscheiden. Hierauf verjagt man den Holzgeist auf dem Wasserbade und versetzt den Rückstand zur Lösung des Chlornatriums mit Wasser. Es hebt sich ein bald krystallinisch erstarrendes Oel von äussert unangenehmem Geruch an die Oberfläche, das durch Destillation gereinigt wird.

Die Analyse des bei 39—40° schmelzenden und bei 229° siedenden Körpers stimmt auf die erwartete Formel.

0.1856 g Sbst.: 0.3886 g CO_2, 0.1186 g H_2O.

$C_8N_2H_{12}O_2$. Ber. C 57.14, H 7.14.

Gef. » 57.10, » 7.09.

Die Dimethoxyverbindung ist eine ausgesprochene Base. Ihre salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid gelbe, schief abgeschnittene Stäbchen, mit Goldchlorid einen hellgelben, aus zarten, mit einander verfilzten Nadeln bestehenden Brei, mit Bichromat eine gelbe Emulsion, die sich zu dunklen Oeltropfen verdichtet, mit Ferrocyankalium weisse, sargähnliche Krystalle und mit Pikrinsäure lange, gelbe Nadeln.

Sie ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Aceton, Nitrobenzol und Ligroïn leicht löslich; mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig und krystallisirt in spitzrhombischen Nadeln.

435. Ernst Leupold: Zur Kenntniss einiger ungesättigter aromatischer Säuren.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 10. August 1901.)

I. Stilben-o-carbonsäure, $C_6H_5.CH:CH.C_6H_4.CO_2H$.

Zur Darstellung dieser Säuren befolgte ich die von S. Gabriel und Th. Posner[1]) angegebene Methode und prüfte das Verhalten der Säure gegen Salpetrigsäure, Brom und Schwefelsäure.

Die Säure liefert folgende Salze: Das Ammoniumsalz, $C_{15}H_{11}O_2.NH_4 + H_2O$, scheidet sich in glänzenden Prismen ab, wenn man die Stilben-*o*-carbonsäure in möglichst wenig Ammoniak bei gelinder Wärme löst und die Lösung erkalten lässt. Zur Analyse wurde das Salz bis zur Gewichtsconstanz bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0.1277 g Sbst.: 0.3276 g CO_2, 0.077 g H_2O. — 0.1950 g Sbst.: 0.4996 g CO_2, 0.1171 g H_2O. — 0.352 g Sbst.: 17.8 ccm N (21°, 766 mm).

$C_{15}H_{17}O_3N$. Ber. C 69.5, H 6.6, N 5.4.

Gef. » 69.96, 69.86, » 6.69, 6.66, » 5.83.

Das Silbersalz, $C_{15}H_{11}O_2Ag$, krystallisirt aus Wasser in silberglänzenden, fächerförmig vereinigten Nadeln.

0.2064 g Sbst.: 0.0664 g Ag.

$C_{15}H_{11}O_2Ag$. Ber. Ag 32.32. Gef. Ag 32.17.

1. Salpetrigsäure und Stilben-*o*-carbonsäure.

1 g Stilben-*o*-carbonsäure wurde in 7 ccm Benzol gelöst und in diese Lösung unter guter Kühlung Stickstofftrioxyd eingeleitet. Nach

[1]) Diese Berichte 27, 2506 [1894].

ca. einer halben Stunde hatte die Flüssigkeit eine smaragdgrüne Farbe angenommen und schied ein weisses Krystallmehl ab. Nach mehrstündigem Stehen wurde dieses abgesaugt und mit kaltem Benzol ausgewaschen. Der Körper lässt sich aus viel siedendem Benzol umkrystallisiren; höher siedende Flüssigkeiten zersetzen ihn. Nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur zeigt das Krystallmehl einen Stich in's Grüne und schmilzt bei 123° unter Zersetzung.

0.178 g Sbst.: 14.2 ccm N (20°, 750 mm). — 0.1764 g Sbst.: 0.064 g H_2O, 0.3686 g CO_2.

$C_{15}H_{12}N_2O_6$. Ber. C 56.96, H 3.8, N 8.86.
Gef. » 56.97, » 4.02, » 9.04.

Der Körper ist also ein Additionsproduct von der Formel $C_{15}H_{12}O_2(NO_2)_2$ und möge daher Stilben-*o*-carbonsäure-Dinitrür, $CO_2H.C_6H_4.CH(NO_2).CH(NO_2).C_6H_5$ genannt werden. Mit dieser Formel stehen die weiter unten beschriebenen Umsetzungen im Einklang.

Die vom Stilben-*o*-carbonsäure-Dinitrür abfiltrirte gelbe Benzolmutterlauge hinterlässt beim Verdunsten gelbe Krystallblättchen,

$C{:}C(NO_2).C_6H_5$
C_6H_4 O
CO

welche sich als Nitrobenzalphtalid, vom Schmp. 191—193° ausgewiesen haben.

Wie bereits erwähnt, zersetzt sich das Stilben-*o*-carbonsäure-Dinitrür schon beim Versuch, es aus höher als Benzol siedenden Flüssigkeiten umzukrystallisiren. Bei 70° entwickelte es bereits unter Gelbfärbung nitröse Gase. Als die Substanz bis zur Beendigung der Gasentwickelung auf 130° unter Durchleiten von CO_2 erhitzt und der Rückstand mit der 25-fachen Gewichtsmenge Wasser übergossen wurde, liess sich Benzaldehyd mit Wasserdampf abblasen. Die im Kölbchen zurückgebliebene Flüssigkeit wurde vom harzigen Bodensatz abfiltrirt. Nach dem Eindampfen hinterliess sie Phtalsäure. Aus der harzigen Masse konnte mit Alkohol Benzalphtalid isolirt werden.

Wird das Dinitrür (0.5 g) mit 5 ccm Eisessig in einem Kölbchen durch welches ein schwacher Kohlensäurestrom streicht, auf dem Wasserbade erwärmt, so geht es unter Entwickelung gelbrother Dämpfe in Lösung. Nach Zusatz von ca. 10 ccm Wasser, wodurch milchig-weisse Trübung entsteht, wird die Flüssigkeit kurze Zeit gekocht. Hierbei tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf, und bei längerem Stehen setzt sich eine zähe, gelbe, harzige Masse ab, aus der mit heissem Alkohol Nitrobenzalphtalid isolirt werden kann.

2. Brom und Stilben-*o*-carbonsäure.

1 Mol.-Gew. Stilben-*o*-carbonsäure wurde in Eisessig gelöst und in diese Lösung unter guter Kühlung etwas mehr als ein Mol.-Gew. Brom

eingetröpfelt. Hierbei schied sich ein rein weisser, krystallinischer Körper ab, welcher nach einigen Stunden abgesaugt und mit kaltem Eisessig gewaschen wurde. Die bei 100° getrockneten Krystalle schmolzen bei 180° unter Zersetzung.

0.1082 g Sbst.: 0.0334 g H_2O, 0.1876 g CO_2. — 0.188 g Sbst.: 0.185 g AgBr.

$C_{15}H_{12}O_2Br_2$. Ber. C 46.88, H 3.12, Br 41.67.
Gef. » 47.28, » 3.42, » 41.87.

Der Körper ist also, wie erwartet war,

Stilben-*o*-carbonsäure-Dibromür,
$CO_2H.C_6H_4.CHBr.CHBr.C_6H_5$.

Durch Abspaltung eines Mol. Bromwasserstoff können aus diesem Dibromür, je nachdem das eine oder das andere Bromatom mit dem Wasserstoff des Carboxyls austritt, zwei isomere Bromkörper entstehen, wie nachstehende Formeln ersehen lassen:

I. $C_6H_4\begin{cases}CH-Br\\CO.OH\end{cases}CHBr.C_6H_5$ oder II. $C_6H_4\begin{cases}CHBr.CH-Br\\CO.OH\end{cases}C_6H_5$

Die Abspaltung eines Mol. Bromwasserstoff vollzieht sich, wenn man das Dibromür mit Eisessig so lange im schwachen Sieden erhält, als noch eine Bromwasserstoffentwickelung stattfindet. Man dampft dann die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation ein und nimmt nach dem Erkalten den festen Rückstand in heissem Alkohol auf, aus welchem beim Abkühlen lange, weisse, silberglänzende Nadeln vom Schmp. 137° krystallisiren.

0.2572 g Sbst.: 0.1584 g AgBr. — 0.2288 g Sbst.: 0.0794 g H_2O, 0.4964 g CO_2.

$C_{15}H_{11}O_2Br$. Ber. C 59.4, H 3.6, Br 26.4.
Gef. » 59.17, » 3.85, » 26.21.

Der Körper ist unlöslich in Ammoniak, enthält also nicht mehr die intacte Carboxylgruppe, muss also eine der beiden obigen Formeln besitzen.

Die Constitution dieser Verbindung war leicht zu ermitteln, wenn die Abspaltung eines zweiten Mol. Bromwasserstoff gelang. Je nachdem der Körper nämlich die Formel I oder II besass, musste bei dieser Reaction Benzalphtalid (Schmp. 103°) oder Isobenzalphtalid (Schmp. 91°) sich bilden.

Die Abspaltung des letzten Bromatoms als Bromwasserstoff wurde durch ein halbstündiges Erhitzen der Monobromverbindung auf 200° erreicht und ergab Isobenzalphtalid.

Hiernach hat der Monobromkörper, $C_{15}H_{11}O_2Br$, die Formel II, ist also das Lacton einer Bromtoluylenhydrat-*o*-carbonsäure.

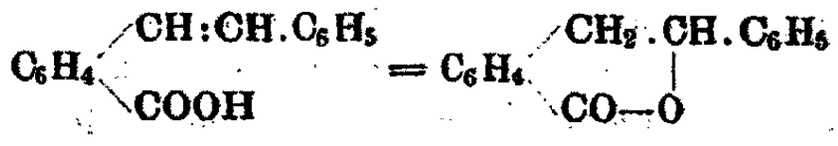
3. Stilben-*o*-carbonsäure und Schwefelsäure.

1 g Stilben-*o*-carbonsäure wird in 5 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst. Hierbei macht sich Erwärmung bemerkbar. Nach 15 Min. giesst man die Lösung in Eiswasser, wobei sich zunächst eine ölige Masse ausscheidet, welche sehr schnell erstarrt und beim Zerdrücken mit einem Glasstabe in kleine Krystalle zerfällt. Diese werden mit sehr verdünntem Ammoniak, dann mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die feinen Nadeln lösen sich nicht in Ammoniak, besitzen also keinen Säurecharakter mehr; sie schmelzen bei 89°.

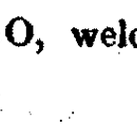
0.2356 g Sbst.: 0.119 g H_2O, 0.692 g CO_2.

$C_{15}H_{12}O_2$. Ber. C 80.36, H 5.36.
Gef. » 80.10, » 5.74.

Die Analyse, sowie der Schmelzpunkt zeigen, dass der gewonnene Körper das Lacton der β-Toluylenhydrat-*o*-carbonsäure[1]) ist, sich also durch Umlagerung aus der Säure gebildet hat:



ist. Das isomere Lacton der α-Toluylenhydrat-*o*-carbonsäure



[2]), welches ebenfalls hätte entstehen können, schmilzt bei 56—58°.

II. o-Zimmtcarbonsäure.

1. Zimmt-*o*-carbonsäure-Dibromür.

Zur Darstellung des Dibromürs braucht man die Säure nicht in Aether[3]) zu suspendiren, kann vielmehr bequemer wie folgt verfahren:

5 g *o*-Zimmtcarbonsäure werden in einer Reibschale mit mehr als der berechneten Menge Brom (2½ Mol.), welches man in kleinen Portionen hinzufügt, so lange verrieben, bis ein staubtrockenes Pulver resultirt. Zur völligen Befreiung von etwa anhaftendem Brom erhitzt man den Körper einige Stunden auf 100°; alsdann zeigt er den richtigen Schmelzpunkt des Dibromürs, nämlich 213°.

Die Vermuthung, dass sich aus dem Molekül des *o*-Zimmtcarbonsäuredibromürs, wie aus dem des *o*-Stilbencarbonsäuredibromürs (s.

---

[1]) S. Gabriel, diese Berichte 18, 2448 [1885].
[2]) S. Gabriel, diese Berichte 18, 3480 [1885].
[3]) Gabriel und Michael, diese Berichte 10, 2204 [1877].

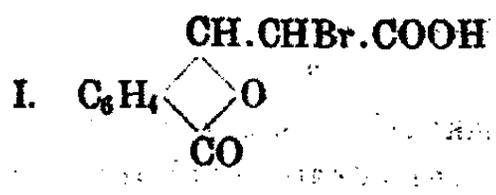
oben) Bromwasserstoff abspalten liesse, führte zu folgendem Versuche: 0.5 g Bromür wurden mit 10 ccm Eisessig ca. 8 Stunden im gelinden Sieden gehalten, alsdann der Eisessig auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand in wenig heissem, verdünnten Alkohol aufgenommen. Aus diesem krystallisirten beim Erkalten beiderseits abgeflachte, farblose Säulchen, welche bei 189° schmolzen.

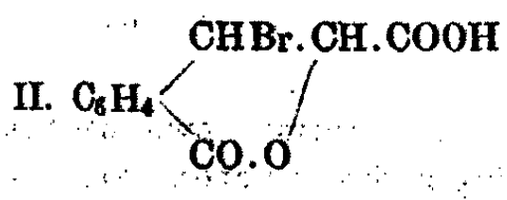
0.1882 g Sbst.: 0.044 g CO_2, 0.3054 g H_2O.

$C_{10}H_7O_4Br$. Ber. C 44.30, H 2.58.

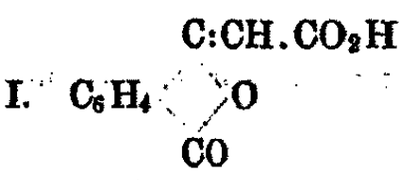
Gef. » 44.26, » 2.59.

Es liegt, wie erwartet, eine Monobromverbindung vor, für welche eine der folgenden Formeln zutrifft:



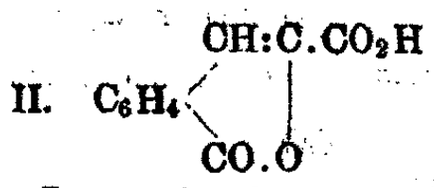


Zur Entscheidung zwischen beiden Körpern wurde auch hier, wie bei den analogen Verbindungen aus Stilben-*o*-carbonsäure (s. oben), die Abspaltung des zweiten Moleküls Bromwasserstoff versucht, wobei, je nachdem die Formel I oder II zutraf, ein Körper von der Zusammensetzung



Phtalylessigsäure

oder



Isocumarincarbonsäure

sich bilden sollte.

Es wurden 1.3 g der Monobromverbindung mit 10 ccm Eisessig (absol.) und 0.5 g Kaliumacetat zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei schieden sich Krystalle ab, welche rhombische Tafeln darstellten, die beim schnellen Erhitzen gegen 280° unter Zersetzung schmolzen. Durch den Schmelzpunkt sowohl, als auch durch die Ueberführung in Acetophenon-*o*-carbonsäure vom Schmp. 114° wurde das bromfreie Product als Phtalylessigsäure erkannt.

Die Bromverbindung $C_{10}H_7O_4Br$ hat demnach die Formel I, und man kann sie als Lacton der Benzhydrylbromessigsäure auffassen.

2. Vitriolöl und *o*-Zimmtcarbonsäure.

Wie oben beschrieben, lagert sich beim Behandeln mit Vitriolöl *o*-Stilbencarbonsäure in das innere Lacton der *β*-Toluylenhydrat-*o*-carbonsäure um.

Ich vermuthete, dass in analoger Weise aus der *o*-Zimmtcarbonsäure, welche sich von der Stilben-*o*-carbonsäure nur dadurch unterscheidet, das an Stelle des Phenyls Carboxyl steht, die Verbindung

$$CH_2.CH.COOH$$

I. C_6H_4 (Ringschluss an CO.O)

Dihydroisocumarincarbonsäure[1]) (Schmp. 153.5°),

entstehen würde, während eine Umlagerung nach anderer Richtung zu

$$CH.CH_2.COOH$$

II. C_6H_4 (Ringschluss an O und CO)

Lacton der α-Benzhydryl-essigcarbonsäure[2]) (Schmp. 151°)

führen müsste.

Der Versuch gestaltete sich in folgender Weise:

1.5 g *o*-Zimmtcarbonsäure löste ich in 15 ccm concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade und verdünnte die Lösung nach dem Erkalten mit dem dreifachen Volumen Wasser. Aus der mit Thierkohle aufgekochten und filtrirten Lösung schossen beim Erkalten Nadeln an, welche, aus Benzol umkrystallisirt, ohne zu sintern, bei 151.5° schmolzen. Aus Wasser umkrystallisirt, sinterten sie wenige Grade unter ihrem Schmelzpunkt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.7294 g Sbst. verloren bei 100° 0.063 g an Gewicht. = 0.1856 g (bei 100° getrocknete Substanz): 0.425 g CO_2, 0.0732 g H_2O.

$C_{10}H_8O_4$. Ber. C 62.50, H 4.16, 1 Mol. H_2O 8.57.
Gef. » 62.44, » 4.38, » 8.63.

Eine Titration mit $^1/_{10}$-*n*.-Kalilauge (Indicator Phenolphtaleïn) bewies, dass der Körper einbasischer Natur ist; 0.225 g wasserfreier Substanz brauchten zur Neutralisation 10.5 ccm $^1/_{10}$-*n*.-Kalilauge (berechnet 10.3).

Durch Eindampfen mit concentrirter Kalilauge und darauffolgendes Erhitzen wird die Verbindung in *o*-Zimmtcarbonsäure übergeführt.

In allen diesen Eigenschaften stimmt also die Säure mit dem Benzhydrylessigcarbonsäurelacton (II) überein. Allerdings ist nach den vorhandenen Angaben die Dihydroisocumarincarbonsäure I dem Körper II so ähnlich, dass man die Entscheidung zwischen I und II nicht mit voller Sicherheit treffen kann. Bamberger und Lodter geben nämlich an, dass Körper I aus Benzol umkrystallisirt, bei 153.5° scharf schmilzt, aus Wasser umkrystallisirt allerdings zwischen 80 und 90° sintert, um bei 151° zu schmelzen, und sie führen das

[1]) Bamberger und Lodter, Ann. d. Chem. 288, 109.
[2]) Gabriel und Michael, diese Berichte 10, 2201 [1877].

Sintern auf Krystallwassergehalt zurück, den sie nicht quantitativ bestimmt haben; dieser könnte, wie ich im vorliegenden Fall beobachtet habe, 1 Mol. betragen. Dass sich meine Verbindung in *o*-Zimmtcarbonsäure überführen lässt, spricht allerdings zu Gunsten des Benzhydrylessigcarbonsäurelactons, für welches dieser Uebergang thatsächlich früher nachgewiesen worden ist; allein es ist noch nicht festgestellt, ob nicht auch Dihydroisocumarincarbonsäure derselben Umwandlung fähig ist. Auf einen dahin zielenden Versuch musste ich leider verzichten, da es mir nicht gelang, das nöthige Material zu erhalten.

Das Baryumsalz vorliegender Säure $(C_{10}H_7O_4)_2Ba + 4H_2O$ erhält man durch Kochen der Säure mit überschüssigem Baryumcarbonat in Sphärokrystallen, welche leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem Alkohol löslich sind. Von den 4 Mol. Wasser entweichen drei bei 100°, das letzte erst bei 130°.

0.7083 g Sbst. (bei 100°): 0.0668 g H_2O. — 0.425 g Sbst. (bei 130°): 0.052 g H_2O. — 0.2106 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0907 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{14}O_8Ba + 4H_2O$. Ber. $3H_2O$ 9.14, $4H_2O$ 12.19, Ba [1]) 25.55.
Gef. » 9.42, » 12.23, » 25.30.

Das Silbersalz, $C_{10}H_7O_4Ag$, krystallisirt in seidenglänzenden, weissen, federartig verzweigten, lichtempfindlichen Nadeln:

$C_{10}H_7O_4Ag$. Ber. Ag 36.12. Gef. Ag 36.41.

Den Aethylester $C_{10}H_7O_4(C_2H_5)$ der Säure erhielt ich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln oder Tafeln.

0.132 g Sbst.: 0.315 g CO_2, 0.065 g H_2O.

$C_{12}H_{12}O_4$. Ber. C 65.45, H 5.45.
Gef. » 65.08, » 5.47.

Anhang.

Ueber Nitroproducte des Benzalphtalids.

Das nach vielen Richtungen untersuchte Benzalphtalid wird bekanntlich durch Condensation von Phtalsäureanhydrid und Phenylessigsäure bereitet.

Ich habe versucht, Nitroproducte bestimmter Constitution zu gewinnen, indem ich die eine oder andere Componente des Reactionsgemisches durch eines ihrer Nitroderivate ersetzte.

Ich gebe in Folgendem nur eine kurze Beschreibung meiner Versuche, da sie abgebrochen wurden, weil entweder die Ausbeute zu gering oder die Producte zur weiteren Umsetzung ungeeignet waren.

[1]) Ber. für $C_{20}H_{14}O_2Ba + 1H_2O$.

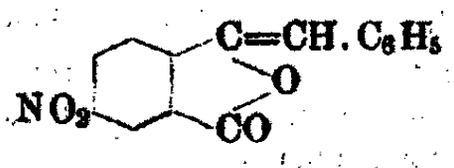
1. Nitrophtalsäureanhydride und Phenylessigsäure.

A) Je 1 g *α*-Nitrophtalsäureanhydrid, Schmp. 163—164°, und Phenylessigsäure mit 0.02 g frisch geschmolzenem Natriumacetat vermischt, färben sich bereits bei 120° dunkel, und diese Färbung nimmt zu, bis die ganze Masse verharzt ist. Trotz vieler Versuchsänderungen war es nicht möglich, eine Verharzung zu verhindern.

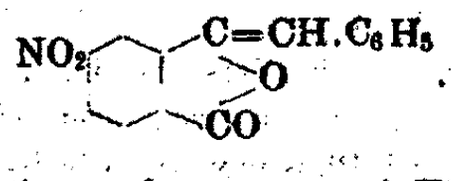
B) Je 2 g *β*-Nitrophtalsäureanhydrid, Schmp. 114°, und Phenylessigsäure wurden innig gemischt, dazu 0.08 g frisch geschmolzenes, fein geriebenes Natriumacetat zugesetzt und 2 Stdn. auf 200° im Schwefelsäurebade erhitzt. Die Reaction vollzog sich unter Wasser- und Kohlensäure-Abspaltung, war also voraussichtlich nach folgender Gleichung verlaufen:

$$NO_2.C_6H_3{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O + C_7H_7.COOH = H_2O + CO_2 + NO_2.C_6H_3{<}\begin{matrix}C{=}CH.C_6H_5\\CO\end{matrix}O$$

Es konnten demnach Benzalnitrophtalide folgender Constitution vorliegen:



und



In der That scheint das Reactionsproduct aus zwei Körpern zu bestehen. Es schmolz zwischen 215—245° und war in Aether, Chloroform, Eisessig und Toluol sehr leicht löslich. Die Trennung bot wegen der grossen Löslichkeit in allen Lösungsmitteln grosse Schwierigkeiten. Erst nach vielmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform gelang es, ein Material a in kleinen prismatischen Nadeln von dem constanten Schmp. 277° zu erhalten, während aus der Mutterlauge beim Verdunsten des Chloroforms ein sehr voluminöser Körper b hinterblieb, welcher aus mikroskopischen Blättchen bestand, die nach mehrmaligem Wiederauflösen und Verdunsten des Chloroforms den Schmp. 232—233° besassen. Die Analyse des Körpers a resp. b ergab folgendes Resultat:

0.178 g Sbst. a: 0.44 g CO_2, 0.0588 g H_2O. — 0.265 g Sbst. a: 0.657 g CO_2, 0.0818 g H_2O. — 0.0874 g Sbst. a: 4 ccm N (23°, 762 mm). — 0.1408 g Sbst. b: 6.8 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{15}H_9NO_4$.	Ber. C 67.42,	H 3.37,	N 5.24.
	Gef. » 67.40, 67.54,	» 3.65, 3.51,	» 5.49, 5.51.

Es liegen also jedenfalls die oben angeführten, structurisomeren *m*- resp. *p*-Benzalnitrophtalide vor. Welchen von den beiden Körpern jedoch die eine oder die andere Benennung zukommt, konnte bisher nicht ermittelt werden, da die Ausbeute an reinem Material nur bis 1½ pCt. der Theorie betrug.

2. *p*-Nitrophenylessigsäure und Phtalsäureanhydrid.

Je 10 g dieser Körper werden mit 0.2 g Natriumacetat gut gemischt und in einem Kölbchen mit Luftkühlrohr ½ Stunde auf 175—180° erhitzt. Es entweichen Kohlensäure und Wasser. Der Kolbeninhalt wird nach dem Erkalten mit absolutem Alkohol ausgekocht und so lange ausgewaschen, bis ein citronengelber Rückstand resultirt. Aus Eisessig krystallisirt dieser in langen, stark lichtbrechenden, gelbbraunen Nadeln, die bei 222° schmelzen; zerrieben geben sie ein hellgelbes Pulver. Die Ausbeute betrug ca. 44 pCt. der Theorie.

Der Körper ist

m-Nitrobenzalphtalid, $C_6H_4\begin{cases} C{:}CH.C_6H_4(NO_2) \\ O \\ CO \end{cases}$.

0.2514 g Sbst.: 0.622 g CO_2, 0.0787 g H_2O. — 0.2492 g Sbst.: 12.4 ccm N (25°, 754 mm).

$C_{15}H_9O_4N$. Ber. C 67.42, H 3.37, N 5.24.
Gef. » 67.32, » 3.47, » 5.53.

Ich musste es bei der Darstellung dieses Körpers bewenden lassen, da die Versuche, ihn z. B. durch Behandlung mit Brom sowie Ammoniak umzusetzen, oder mit Zinn und Salzsäure resp. Jodwasserstoff und Phosphor zu reduciren, erfolglos blieben.

436. Johannes Thiele und Karl Jaeger: Ueber Abkömmlinge des Oxyhydrochinons.

[Mittheil. aus dem chem. Labor. der Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 10. August 1901.)

Oxyhydrochinon-Tribenzoat.

Dasselbe ist leicht darstellbar durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Oxyhydrochinon bei Gegenwart von kohlensaurem oder ätzendem Alkali, oder von Pyridin. Aus Alkohol krystallisirt es in glänzenden Blättchen vom Schmp. 120°, die merklich schwerer verseifbar sind als das Triacetat.

0.1741 g Sbst.: 0.4722 g CO_2, 0.0675 g H_2O.

$C_{27}H_{18}O_6$. Ber. C 73.97, H 4.11.
Gef. » 74.01, » 4.36.

Nitrirung des Oxyhydrochinons.

Oxyhydrochinon wird von concentrirter Salpetersäure leicht bis zu Oxalsäure oxydirt. Auch bei Anwendung des Triacetates geht die Reaction sehr leicht bis zur Bildung von Nitranilsäure. Trägt

man z. B. 3 g Triacetat unter guter Kühlung in ein Gemisch von 20 ccm concentrirter Schwefelsäure und 3 ccm concentrirter Salpetersäure ein, so erstarrt der Kolbeninhalt allmählich zu einem Brei von Nitranilsäure, welche nach vorsichtigem Umkrystallisiren und Entwässern bei 172° verpufft. Sie wurde als Kaliumsalz analysirt.

0.1838 g Sbst.: 0.1035 g K_2SO_4. — 0.1590 g Sbst.: 0.1379 g CO_2, 0.0030 g H_2O. — 0.1910 g Sbst.: 16.2 qcm N (20°, 722 mm).

$C_6O_8N_2K_2$. Ber. C 23.53, H 0.00, N 9.15, K 25.49.
Gef. » 23.65, » 0.21, » 9.28, » 25.30.

Auch wenn man das Triacetat im Exsiccator über rauchender Salpetersäure stehen lässt, scheidet sich aus der Anfangs zerflossenen Masse nach einiger Zeit Nitranilsäure aus, die durch ihre charakteristischen Eigenschaften und die Analyse des Kaliumsalzes identificirt wurde. (Ber. C 23.53, H 0.00, K 25.49. Gef. C 23.58, H 0.28, K 25.15.)

Die einfache Nitrirung des Oxyhydrochinons gelang nur bei Gegenwart von viel Essigsäureanhydrid. Man erhält so das

Nitro-oxy-hydrochinon-triacetat.

20 g Oxyhydrochinontriacetat werden in 30 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit 5 ccm concentrirter Schwefelsäure gemischt. Unter sehr guter Kühlung mit Kältemischung und Umrühren (Turbine) lässt man ein gekühltes Gemisch von 10 ccm rauchender Salpetersäure mit 20 ccm Essigsäureanhydrid in 10—15 Minuten einlaufen. Dann giesst man in 500 ccm Eiswasser und rührt 1—2 Stdn., wobei sich das Nitroderivat in weissen Flocken abscheidet. Ausbeute 3—3.5 g. Zur Reinigung löst man in Eisessig, fällt mit Wasser und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um. Lange, weisse Nadeln vom Schmp. 107—108°.

0.1726 g Sbst.: 0.3064 g CO_2, 0.0618 g H_2O. — 0.1593 g Sbst.: 7.2 ccm N (20°, 724 mm).

$C_{12}H_{11}O_8N$. Ber. C 48.48, H 3.70, N 4.71.
Gef. » 48.42, » 3.98, » 4.92.

Nitro-oxy-hydrochinon.

Das Triacetat wird von Säuren oder Alkalien sehr leicht verseift. Vortheilhaft kocht man mit wenig verdünnter Salzsäure einige Minuten und krystallisirt den beim Erkalten in rothgelben Krystallen ausgeschiedenen Nitrokörper aus verdünntem Alkohol um. Beim Erhitzen tritt von 200° ab Braunfärbung, bei 220° völlige Zersetzung ein.

0.1765 g Sbst.: 0.2727 g CO_2, 0.0491 g H_2O. — 0.1606 g Sbst.: 12.0 ccm N (17°, 719 mm).

$C_6H_5O_5N$. Ber. C 42.11, H 2.92, N 8.18.
Gef. » 42.14, » 3.09, » 8.19.

Nitrooxyhydrochinon löst sich in Wasser mit gelber, in Alkalien mit tiefrother Farbe. Die wässrige Lösung wird von Kaliumbichromat braunroth, von Eisenchlorid schwarzbraun gefärbt. Zinkstaub färbt die wässrige Lösung besonders in der Wärme, intensiv orangeroth, beim Stehen scheiden sich unter Entfärbung braunrothe Flocken aus, mit Salzsäure tritt Entfärbung ein.

Verreibt man Nitrooxyhydrochinon mit Brom, so erhält man nach Verjagen des überschüssigen Broms das schon von Barth und Schreder[1]) aus Oxyhydrochinon dargestellte Tribromoxychinon, mit allen in der Literatur angegebenen Eigenschaften. Schmp. 210°.

0.2201 g Sbst.: 0.3453 g AgBr.

$C_6HO_3Br_3$. Ber. Br 66.48. Gef. Br 66.76.

Salpeterschwefelsäure verwandelt das Nitrooxyhydrochinon in Nitranilsäure. Die leichte Beweglichkeit der Nitrogruppe, wie sie sich in der Bildung des Tribromoxychinons zu erkennen giebt, gestattet aber nicht, aus der Bildung der Nitranilsäure einen Schluss auf die Stellung der Nitrogruppe im Nitrooxyhydrochinon zu ziehen.

Dibrom-nitro-oxy-hydrochinon.

In Schwefelkohlenstoff suspendirtes Nitrooxyhydrochinon wird mit überschüssigem Brom 2 Tage stehen gelassen; dann filtrirt man und kocht mit Ligroïn aus, welches beim Erkalten das Dibromderivat in gelben Flocken absetzt. Der ungelöste Rückstand wird nochmals bromirt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man die Verbindung als citronengelbes Pulver, welches aus mikroskopischen Nädelchen besteht. Beim Erhitzen tritt von 140° ab bräunliche Färbung ein. Schmp. 164° (Zers.) Löslich in Wasser, Alkohol und Aether, sehr schwer in Benzol, Chloroform, Ligroïn.

0.1623 g Sbst.: 0.1849 g AgBr. — 0.1631 g Sbst.: 6.6 ccm N (10° 698 mm).

$C_6H_3O_5NBr_2$. Ber. Br 48.63, N 4.26.
Gef. » 48.47, » 4.44.

Tribrom-oxy-hydrochinon.

Dasselbe ist leicht aus dem nach Barth und Schreder dargestellten Tribromoxychinon zu erhalten, indem man dieses in Benzol löst, ein wenig Wasser zusetzt und Schwefeldioxyd einleitet. Aus Benzol umkrystallisirt, bildet es etwas röthliche Nädelchen, die sich bei 110° dunkel färben und um 120° unter völliger Zersetzung schmelzen.

0.1907 g Sbst.: 0.1371 g CO_2, 0.0171 g H_2O. — 0.1773 g Sbst.: 0.2763 g AgBr.

$C_6H_3O_3Br_3$. Ber. C 19.83, H 0.83, Br 66.11.
Gef. » 19.61, » 1.00, » 66.31.

[1]) Monatsh. für Chem. 5, 593 [1884].

Durch Salpetersäuredämpfe wird die Verbindung sofort wieder in Tribromoxychinon verwandelt.

Triacetat. In der gewöhnlichen Weise mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Alkohol krystallisirt, bildet es weisse Nadeln vom Schmp. 189°.

0.2135 g Sbst.: 0.2295 g CO_2, 0.0378 g H_2O.

$C_{12}H_9O_6Br_3$. Ber. C 29.45, H 1.84.
Gef. » 29.32, » 1.97.

Oxy-hydrochinon-carbonsäure.

Ein Kolben, der 90 g Natriumbicarbonat und 200 g Wasser enthält, wird mit Rückflusskühler versehen, dessen Ausgang durch ein Quecksilberventil gesperrt ist. Dann verdrängt man die Luft vollkommen durch Kohlensäure, lässt durch einen Tropftrichter eine Lösung von 25 g Oxyhydrochinon in 50 g Wasser zufliessen und erhitzt unter Durchleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes etwa 1½ Stunden auf lebhaft siedendem Wasserbade. Schliesslich giebt man durch den Tropftrichter einen geringen Ueberschuss Schwefelsäure zu und lässt erkalten. Die ausgeschiedene hellgelbe Säure (10—11 g) wird aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, doch bleibt sie auch dabei meist schwach röthlich. Sie bildet Nadeln, die in Alkohol, Aceton, verdünnter Essigsäure und heissem Wasser leicht, in Essigester schwerer löslich sind. Schmp. 217—218°, nachdem schon von 210° ab Zersetzung begonnen hat. Die aus Wasser krystallisirte Säure enthält ½ Mol. Wasser, welches im Toluolbade fortgeht.

0.1920 g Sbst. (lufttrocken): 0.3322 g CO_2, 0.0707 g H_2O. — 0.1840 g Sbst. (lufttrocken): 0.3166 g CO_2, 0.0676 g H_2O.

$C_7H_6O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 46.93, H 3.91.
Gef. » 47.19, 46.93, » 4.09, 4.08.

0.1700 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.3073 g CO_2, 0.0581 g H_2O.

$C_7H_6O_5$. Ber. C 49.41, H 3.53.
Gef. » 49.30, » 3.80.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Oxyhydrochinoncarbonsäure mit gelbgrüner Farbe, die im Wasserbade unter Entweichen von schwefliger Säure allmählich olivengrün wird. Mit Barytwasser färbt sich die wässrige Lösung der Säure roth, bei längerem Stehen verblasst die Farbe unter Ausscheidung eines schmutzig grauen Niederschlages. Eisenchlorid giebt, je nach der Menge, eine bald verschwindende blaue bis rothe Färbung, mehr Eisenchlorid färbt braun. Silbernitrat wird schon in der Kälte reducirt.

Durch Erhitzen des Oxyhydrochinons mit Bicarbonat im Rohr nach *Senhofer und Brunner* lässt sich die Säure nicht gewinnen.

Auch im evacuirten Rohr trat stets Dunkelfärbung und starke Verschmierung ein.

Oxyhydrochinoncarbonsäuretriacetat. Man übergiesst die Säure mit Essigsäureanhydrid, fügt einen Tropfen Schwefelsäure hinzu und fällt das Acetat mit Wasser aus. Weisse, sehr feine Tafeln und Nadeln, welche, aus Benzol oder Toluol krystallisirt, bei 162—163° schmelzen. Leicht löslich in Aceton, Essigester und Chloroform.

0.1606 g Sbst.: 0.3089 g CO_2, 0.0603 g H_2O.

$C_{13}H_{12}O_8$. Ber. C 52.70, H 4.05.

Gef. » 52.46, » 4.17.

Reduction des Oxyhydrochinons.

10 g Oxyhydrochinon in 100 g Wasser werden in der Siedehitze unter Durchleiten von Wasserstoff allmählich mit 250 g Natriumamalgam von 3 pCt. versetzt. Nach dem Verbrauch des Amalgams wird angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Dasselbe hinterlässt weisse Krystalle, die, aus Benzol oder Essigester krystallisirt, bei 104° schmelzen und durch ihre Reactionen sich als das Dihydroresorcin von Merling[1]) zu erkennen geben. Ausbeute 3 g.

0.1616 g Sbst.: 0.3808 g CO_2, 0.1068 g H_2O.

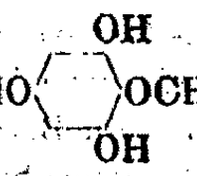
$C_6H_8O_2$. Ber. C 64.28, H 7.14.

Gef. » 64.27, » 7.34.

Das Condensationsproduct mit Formaldehyd[2]) schmolz bei 134° ($C_{13}H_{16}O_4$. Ber. C 66.08, H 6.78. Gef. C 65.97, H 6.98.)

Die mit Chloroform ausgeschüttelte Flüssigkeit giebt an Essigester noch ein gelbes, dickes Oel ab, welches weder krystallisirte, noch bis jetzt krystallisirbare Derivate lieferte. Vielleicht liegt hier ein Hydroderivat des Oxyhydrochinons vor. Man erhält dieses Oel ausschliesslich, wenn man in der Kälte reducirt, unter Durchleiten von Kohlensäure.

Auch die Oxyhydrochinoncarbonsäure giebt bei der Reduction Dihydroresorcin, neben dem gelben Oel und unveränderter Säure, in wechselnden Mengen je nach den Bedingungen der Reduction.

Die Bildung des Dihydroresorcins aus Oxyhydrochinon ist analog der von Tiemann und G. de Laire[3]) beobachteten Umwandlung des Iretols  in Phloroglucin. Vermuthlich wird beim Iretol wie bei dem Oxyhydrochinon zuerst ein Dihydroderivat gebildet; durch Abspaltung von Methylalkohol resp. Wasser entsteht

[1]) Ann. d. Chem. 278, 28 [1894].

[2]) Merling, Ann. d. Chem. 278, 31 Anm. [1894].

[3]) Diese Berichte 26, 2026 [1893].

Phloroglucin, resp. Resorcin, welch' Letzteres unter unseren Reactionsbedingungen weiter zu Dihydroresorcin reducirt wird.

Reductionsversuche mit Pyrogallol.

Pyrogallol, in gleicher Weise wie das Oxyhydrochinon mit Natriumamalgam behandelt, bleibt unverändert und kann fast vollkommen wiedergewonnen werden, ein einigermaassen überraschendes Resultat, nachdem auch das dritte Trioxybenzol, das Phloroglucin, von W. Wislicenus[1]), allerdings unter etwas anderen Bedingungen, in neutraler Lösung, sogar bis zum Hexahydroderivat sich reduciren liess.

Führt man die Reduction des Pyrogallols im Kohlensäurestrom aus, so erhält man etwa ein Drittel als die bekannte Pyrogallolcarbonsäure ($C_7H_6O_5 + {}^1/_3 H_2O$. Ber. C 47.73, H 3.79. Gef. C 47.87, H 3.92), der Rest wird auch hier unverändert wiedergewonnen.

437. Johannes Thiele und Richard Escales: Ueber Condensationsproducte des 2.4-Dinitrotoluols.

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

(Eingegangen am 10. August 1901.)

Dass *o*- und *p*-Nitrotoluol sich durch Aethylat mit Oxalester condensiren lassen, hat Reissert[2]) vor einiger Zeit nachgewiesen. Später haben Angeli und Angelico[3]) *p*-Nitrotoluol mit Amylnitrit zu *p*-Nitrobenzaldoxim condensirt, und Lapworth[4]) hat die gleiche Reaction mit *o*-Nitrotoluol ausgeführt. Bei dem 2.4-Dinitrotoluol ist wegen seiner schnellen Veränderlichkeit durch Alkalien die Verwendung derselben als Condensationsmittel nicht gut angängig; wir fanden aber, dass die Anwesenheit zweier Nitrogruppen die Wasserstoffatome des Methyls so leicht beweglich macht, dass sogar ein so schwaches Condensationsmittel wie Piperidin gestattet, Dinitrotoluol mit Benzaldehyd und seinen Abkömmlingen unter Bildung nitrirter Stilbene in Reaction zu bringen. Statt Piperidin sind auch, allerdings mit geringeren Ausbeuten, andere alkalisch reagirende Amine, wie Diäthylamin, Triäthylamin und Ammoniak, verwendbar. Als unwirksam erwiesen sich Anilin, Dimethylanilin, Hydrobenzamid, Benzalazin und Hydrazin. Dass Letzteres trotz seiner alkalischen Reaction nicht wirksam ist, erklärt sich daraus, dass es mit Benzaldehyd sofort das unwirksame Benzalazin bildet.

[1]) Diese Berichte **27**, 357 [1894].
[2]) Diese Berichte **30**, 1030 [1897].
[3]) Chem. Centralbl. 1899, II, 371.
[4]) Chem. Centralbl. **1900**, I, 1273.

2.4-Dinitrostilben.

27 g Dinitrotoluol, 18 g Benzaldehyd und 30 Tropfen Piperidin werden am Steigrohr im Oelbad auf 160—170° erhitzt. Sobald an der Bildung von Wasser das Eintreten der Reaction erkannt wird, lässt man auf 130—140° abkühlen und erhält bei dieser Temperatur. Nach 2 Stunden wird das in der Regel zu einem bräunlichen Kuchen erstarrte Reactionsproduct mit kaltem Alkohol angerührt und ausgewaschen. Ausbeute 90—95 pCt. der Theorie. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man das anfangs bräunlich gefärbte Dinitrostilben in hellgelben, derben Krystallen vom Schmp. 139—140°.

0.1945 g Sbst.: 0.4436 g CO_2, 0.0655 g H_2O. — 0.2055 g Sbst.: 19.3 ccm N (8.6°, 711 mm). — 0.2849 g Sbst.: 21.65 ccm N (8.6°, 712 mm).

$C_{14}H_{10}O_4N_2$. Ber. C 62.22, H 3.70, N 10.37.
Gef. » 62.20, » 3.74, » 10.54, 10.39.

2.4-Dinitrostilben ist schwer löslich in kaltem Eisessig und heissem Alkohol. In alkoholischem Kali löst es sich beim Erwärmen mit grüner Farbe, die durch Kochen in Rothbraun übergeht.

Bei Anwendung von Diäthylamin oder von concentrirtem Ammoniak (Letzteres im Einschmelzrohr) als Condensationsmittel, sinkt die Ausbeute bei gleichen Condensationsbedingungen fast auf die Hälfte.

2.4-Dinitrostilben-dibromid.

Dinitrostilben addirt in der Kälte Brom nur schwierig, leicht beim Erwärmen. Man giebt zu einer Lösung des Nitrokörpers in der zwanzigfachen Menge Eisessig in der Wärme einen geringen Bromüberschuss und lässt kurze Zeit stehen. Wenn eine Probe, in schweflige Säure gegossen, einen weissen Niederschlag fallen lässt, behandelt man das Ganze in dieser Weise und krystallisirt das ausgefallene Bromid aus Xylol um. Man erhält so fast vollkommen weisse Prismen vom Schmp. 185—186° (Zers.), die gegen Permanganat gesättigt sind. Ausbeute quantitativ.

0.2032 g Sbst.: 11.9 ccm N (13°, 713 mm). — 0.2533 g Sbst.: 0.2222 g AgBr.

$C_{14}H_{10}O_4N_2Br_2$. Ber. N 6.51, Br 37.21.
Gef. » 6.49, » 37.33.

2.4-Diamidostilben.

Dasselbe bildet sich leicht, wenn Dinitrostilben mit salzsaurer Zinnchlorür-Eisessig-Lösung behandelt wird, wie sie zur Reduction von Nitrokörpern früher verwendet wurde[1]). Man übergiesst das sehr fein gepulverte Dinitrostilben mit etwa 30 pCt. Ueberschuss an

[1]) Diese Berichte 28, 1412 [1895]. Ann. d. Chem. 305, 114 [1899].

Reductionsmittel, rührt unter Kühlung mit Eiswasser einige Stunden und lässt dann stehen, bis alles klar in Wasser löslich ist. Das als gelb-grüner Niederschlag ausgeschiedene Zinndoppelsalz wird in warmem Wasser gelöst und in heisses, concentrirtes, stark überschüssiges Natronhydrat eingetragen, oder man zersetzt die Lösung mit festem Natriumbicarbonat, schüttelt mit Essigester aus und destillirt nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat möglichst schnell ab. Die Ausbeute an fast reinem Diamidostilben beträgt in beiden Fällen 95 pCt. der Theorie und mehr.

Die Base ist trocken recht beständig, in Lösung dagegen ist sie ziemlich empfindlich gegen Luft und Licht. Am besten krystallisirt man sie um, indem man kleine Mengen Benzol zum Sieden erhitzt, soviel Diamidostilben einträgt, als sich eben auflöst und sofort unter Lichtabschluss in ein gekühltes Gefäss filtrirt. Man fährt so fort, bis Alles umkrystallisirt ist, saugt bald ab und destillirt die Mutterlauge sofort ab. Das reine Diamidostilben bildet hellgelbe glänzende Nadeln vom Schmp. 119—120°.

0.2140 g Sbst.: 0.6254 g CO_2, 0.1330 g H_2O. — 0.1950 g Sbst.: 23.6 ccm N (13°, 710 mm).

$C_{14}H_{14}N_2$. Ber. C 80.00, H 6.67, N 13.33.
Gef. » 79.71, » 6.91, » 13.35.

Dichlorhydrat, $C_{14}H_{14}N_2.2HCl + 2H_2O$.

3 g Base werden mit etwas Wasser angerührt und mit 3 ccm rauchender Salzsäure übergossen. Man giebt zu dem weissen Krystallbrei vorsichtig heisses Wasser bis zur Lösung und lässt unter Zugabe von etwas concentrirter Salzsäure im Dunkeln krystallisiren. Durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser wird das zuerst meist braungelbe Chlorhydrat schliesslich in fast farblosen Nadeln erhalten, die in reinem Wasser leicht löslich sind.

1.3903 g Sbst. verloren beim Trocknen 0.1526 g H_2O.
$C_{14}H_{14}N_2.2HCl + 2H_2O$. Ber. H_2O 11.28. Gef. H_2O 10.98.

0.2273 g wasserfreie Sbst.: 0.2260 g AgCl.
$C_{14}H_{14}N_2.2HCl$. Ber. Cl 25.09. Gef. Cl 24.60.

Auf Zusatz von Natriumnitrit zur Lösung des Chlorhydrates tritt eine ähnliche Braunfärbung auf wie mit *m*-Phenylendiamin.

Partielle Reduction des Dinitrostilbens.

2.4-Dinitrotoluol liefert durch Reduction nur einer Nitrogruppe mit Zinnchlorür ein *p*-Nitro-*o*-toluidin[1]) mit Schwefelammonium ein *o*-Nitro-*p*-toluidin[2]). Ganz ebenso entsteht aus 2.4-Dinitrostilben mit

[1]) Anschütz und Heusler, diese Berichte 19, 2161 [1886].
[2]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. d. Chem. 155, 14 [1870].

Zinnchlorür ein anderes Nitroamidostilben als mit Schwefelammonium. Da wahrscheinlich ist, dass das Zinnchlorür, ebenso wie bei dem Dinitrotoluol die in *p*-Stellung befindliche Nitrogruppe intact lässt, so wäre der damit erhaltene Körper das 4-Nitro-2-amidostilben und der mit Schwefelammonium erhaltene das 2-Nitro-4-amidostilben.

Einen exacten Stellungsnachweis von Nitro- und Amido-Gruppe haben wir bisjetzt indessen noch nicht gefunden.

4-Nitro-2-amido-stilben.

Man löst 20 g Dinitrostilben in 300 g heissem Eisessig und kühlt unter heftigem Rühren mit der Turbine möglichst schnell ab, um es in feinster Vertheilung auszuscheiden. Dazu setzt man unter fortwährendem Rühren die für eine Nitrogruppe berechnete Menge salzsauren Zinnchlorür-Eisessig-Lösung hinzu, rührt 4—6 Stunden und lässt über Nacht stehen. Das ausgeschiedene gelbe Zinndoppelsalz wird nach dem Filtriren mit Wasser zersetzt und liefert 11—12 g Nitroamidostilben. Zur Befreiung von Dinitro- und Diamido-Stilben löst man die Base in Alkohol, fällt mit Salzsäure das hellgelbe Chlorhydrat aus und krystallisirt es aus Eisessig um.

Durch Zersetzen des Salzes mit Wasser erhält man fast reine Base (Schmp. 140°), die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 142—143° schmilzt.

0.2206 g Sbst.: 0.5681 g CO_2, 0.1103 g H_2O. — 0.1842 g Sbst.: 0.4683 g CO_2, 0.0844 g H_2O. — 0.1711 g Sbst.: 18.0 ccm N (16.5°, 722 mm). — 0.2119 g Sbst.: 21.6 ccm N (11°, 720 mm).

$C_{14}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 70.00, H 5.00, N 11.67.
Gef. C 70.09, 69.41, » 5.58, 5.09, » 11.61, 11.51.

4-Nitro-2-amidostilben bildet schöne ziegelrothe Krystalle, die in Alkohol mit orange bis rother Farbe, in Benzol mit weit hellerer gelber bis rothgelber Farbe löslich sind.

Chlorhydrat. Die Darstellung ist eben beschrieben. Es fällt nicht oder nur sehr langsam aus, wenn man Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Base einleitet, augenblicklich fällt es dagegen auf Zusatz von wenig Wasser aus. Durch viel Wasser wird es zersetzt, aus Salzsäure oder Eisessig kann es in hellgelben Krystallen erhalten werden vom Schmp. 218—219°. Zur Analyse wurde es mit Wasser zersetzt und im Filtrat das Chlor bestimmt.

0.2864 g Sbst.: 0.1515 g AgCl.

$C_{14}H_{12}O_2N_2.HCl$. Ber. Cl 12.84. Gef. Cl 13.08.

Acetylderivat. Dasselbe entsteht beim Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid und krystallisirt aus Alkohol in hellgelben verfilzten Nadeln vom Schmp. 220°.

0.2199 g Sbst.: 19.2 ccm N (8°, 720 mm).

$C_{16}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 9.93. Gef. N 9.99.

2-Nitro-4-amido-stilben.

Man übergiesst 10 g Dinitrostilben mit 5 g concentrirtem Ammoniak und 40 g Alkohol und leitet unter Umschütteln und gelindem Erwärmen mehrmals Schwefelwasserstoff ein. Nach dem Erkalten filtrirt man den rothen Rückstand, der im Wesentlichen aus Nitroamidostilben besteht, ab, löst ihn in absolutem Alkohol, der Schwefel und Ammoniumthiosulfat zurücklässt. Aus der alkoholischen Lösung wird mit dem ersten alkoholischen Filtrat zusammen durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas das Chlorhydrat gefällt, welches aus Eisessig umkrystallisirt und mit Wasser zersetzt wird. Aus Alkohol erhält man die Base in dunkelgranatrothen Krystallen vom Schmp. 110—111°.

0.2100 g Sbst.: 0.5377 g CO_2, 0.1008 g H_2O. — 0.1783 g Sbst.: 18.7 ccm N (9°, 717 mm).

$C_{14}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 70.00, H 5.00, N 11.67.
Gef. » 69.83, » 5.33, » 11.89.

Chlorhydrat. Dasselbe fällt als gelber Niederschlag aus, auch ohne Wasserzusatz, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Base. Im Uebrigen verhält es sich wie das Chlorhydrat der isomeren Base. Nach dem Umkrystallisiren bildet es goldgelbe Schuppen vom Schmp. 223°.

0.4430 g Sbst.: 0.2340 g AgCl.

$C_{14}H_{12}O_2N_2.HCl$. Ber. Cl 12.84. Gef. Cl 13.07.

Acetylderivat. Wird dargestellt wie das Isomere. Flache, orange Tafeln vom Schmp. 192—193°.

0.2031 g Sbst.: 0.5049 g CO_2, 0.0900 g H_2O. — 0.2022 g Sbst.: 17.4 ccm N (8°, 720 mm).

$C_{16}H_{14}N_2O_3$. Ber. C 68.09, H 4.96, N 9.93.
Gef. » 67.80, » 4.92, » 9.84.

2.4.4'-Trinitrostilben.

Dasselbe entsteht durch Condensation gleicher Moleküle Dinitrotoluol und *p*-Nitrobenzaldehyd nach dem für 2.4-Dinitrostilben angegebenen Verfahren. Man condensirt, bis die Masse in der Hitze erstarrt ist, und krystallisirt das mit Alkohol ausgekochte Reactionsproduct aus Nitrobenzol um. Citronengelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 240°. Die Nitrobenzolmutterlauge lässt mit absolutem Alkohol noch eine merkliche Menge Trinitrostilben fallen. In den meisten Lösungsmitteln ist die Substanz sehr schwer löslich, in siedendem Eisessig z. B. etwa 1:70.

Ausbeute 80 pCt. der Theorie.

Mit alkoholischem Kali giebt die Verbindung dieselbe Reaction wie das 2.4-Dinitrostilben.

0.2825 g Sbst.: 0.5512 g CO_2, 0.0715 g H_2O. — 0.1530 g Sbst.: 18.9 ccm N (17°, 722 mm).

$C_{14}H_9O_6N_3$. Ber. C 53.33, H 2.86, N 13.33.
Gef. » 53.21, » 2.81, » 13.61.

2.4.4'-Triamidostilben.

Die Reduction des Trinitrostilbens wird mit der entsprechend vergrösserten Menge salzsaurer Zinnchlorür-Eisessig-Lösung genau wie die des Dinitrostilbens ausgeführt. Da das Triamidostilben in Wasser weit löslicher als das Diamidostilben und noch oxydabler ist, muss zur Isolirung der Base aus dem Zinndoppelsalz besonders vorsichtig gearbeitet werden. Man giebt in einen geräumigen Scheidetrichter etwas festes Natriumbicarbonat, dazu einen Theil der wässrigen Lösung des Zinndoppelsalzes und schüttelt sofort mit Essigester. Dann setzt man allmählich abwechselnd Bicarbonat und Zinndoppelsalz zu, bis Alles eingetragen ist. Die sehr oxydable Base geht mit rother Farbe und violetter Fluorescenz in den Essigester. Man schüttelt möglichst schnell mehrmals aus, trocknet sofort mit Kaliumcarbonat und destillirt ab. Die zurückbleibende Base ist zwar stark braun, hat aber fast den richtigen Schmelzpunkt. Durch Umkrystallisiren aus Toluol unter den bei dem Diamidostilben angegebenen Vorsichtsmaassregeln erhält man sie schliesslich in kleinen, gelben Warzen vom Schmp. 176—177°.

0.2398 g Sbst.: 0.6577 g CO_2, 0.1478 g H_2O. — 0.1664 g Sbst.: 29.0 ccm N (26°, 721 mm).

$C_{14}H_{15}N_3$. Ber. C 74.67, H 6.67, N 18.67.
Gef. » 74.80, » 6.85, » 18.31.

2.4.3'-Trinitrostilben.

Dasselbe entsteht mit mehr als 90 pCt. Ausbeute aus Dinitrotoluol und *m*-Nitrobenzaldehyd. Das mit Alkohol ausgekochte Rohproduct wird am besten aus Eisessig umkrystallisirt, in welchem es in der Kälte fast unlöslich ist. Gelbe verfilzte Nadeln, die auch in siedendem absolutem Alkohol äusserst schwer löslich sind. Schmp. 183—184°. Mit alkoholischem Kali giebt der Körper bei gelindem Erwärmen eine grüne Lösung, die beim Kochen rothbraun wird.

0.1715 g Sbst.: 0.3339 g CO_2, 0.0475 g H_2O. — 0.2019 g Sbst.: 25.1 ccm N (22.5°, 717 mm).

$C_{14}H_9O_6N_3$. Ber. C 53.33, H 2.86, N 13.33.
Gef. » 53.10, » 3.08, » 13.24.

2.4.3'-Triamidostilben.

Man reducirt das zugehörige Trinitrostilben in bekannter Weise. Hier empfiehlt es sich nicht, die aus dem Zinndoppelsalz frei gemachte Base mit Essigester auszuziehen, weil sie ausserordentlich leicht verschmiert, sondern man zersetzt das Zinnsalz durch Eingiessen

in concentrirte warme Natronlauge und erhält die Base so als gelben Niederschlag vom Schmp. ca. 103°. Durch Umkrystallisiren aus Toluol unter Befolgung der bei dem Diamidostilben angegebenen Vorsichtsmaassregeln kann man die Base in gelben Kryställchen vom Schmp. 112—113° erhalten, doch tritt dabei sehr leicht theilweise Verschmierung ein. Solche Präparate erweichen schon bei 60—70°, auch wenn sie scheinbar rein sind, liefern aber bei der Analyse ebenfalls stimmende Zahlen.

0.1554 g Sbst.: 0.4276 g CO_2, 0.0974 g H_2O. — 0.1568 g Sbst.: 27.3 ccm N (24.5°, 723 mm). — 0.1302 g Sbst.: 22.2 ccm N (18°, 722 mm) (bei 60 bis 70° erweichendes Präparat).

$C_{14}H_{15}N_3$. Ber. C 74.67, H 6.67, N 18.67.
Gef. » 75.04, » 6.96, » 18.49, 18.69.

2.4.2'-Trinitrostilben.

o-Nitrobenzaldehyd condensirt sich mit dem Dinitrotoluol weit weniger glatt als die *p*- und *m*-Verbindung. Nach der in gewöhnlicher Weise ausgeführten Condensation erstarrt das Reactionsproduct erst beim Anreiben mit Alkohol [1]). Das Rohproduct (ca. 40 pCt. der Theorie) enthält oft noch Dinitrotoluol, von dem es durch Umkrystallisiren aus Eisessig befreit wird. Grünlich-gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 194—195°.

0.2328 g Sbst.: 0.4567 g CO_2, 0.0638 g H_2O. — 0.1394 g Sbst.: 17.0 ccm N (15°, 719 mm).

$C_{14}H_9N_3O_6$. Ber. C 53.33, H 2.86, N 13.33.
Gef. » 53.50, » 3.06, » 13.50.

Mit alkoholischem Kali giebt der Körper dieselbe Reaction wie die Isomeren.

2.4.2'-Triamidostilben.

Die Reduction des Trinitrokörpers, die Isolirung der Base aus dem weissen Zinndoppelsalz und ihre Reinigung wird ausgeführt wie bei dem 2.4.4'-Triamidostilben. Gelbe glänzende Krystalle aus Toluol; Schmp. 156—157°.

0.1885 g Sbst.: 0.5178 g CO_2, 0.1188 g H_2O. — 0.1754 g Sbst.: 30.6 ccm N (25°, 720 mm).

$C_{14}H_{15}N_3$. Ber. C 74.67, H 6.67, N 18.67.
Gef. » 74.92, » 7.00, » 18.40.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und auch auf andere nitrirte Benzolhomologe ausgedehnt.

[1]) Aus dem ziemlich verschmierten alkoholischen Filtrat lässt sich noch unveränderter Nitrobenzaldehyd wiedergewinnen.

438. O. Kühling: Ueber die gemeinschaftliche Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf Kupferoxyd.

(Eingegangen am 10. August 1901.)

Im Jahre 1867 hat R. Wagner auf basisch kohlensaures Kupferoxyd, welches er in Wasser suspendirte, Kohlensäure unter dem Druck von etwa 6 Atmosphären einwirken lassen[1]). Er erhielt dabei eine grüne Lösung, welche vielleicht Kupferbicarbonat enthielt, aber beim Kochen nicht neutrales Carbonat abschied, sondern das gewöhnliche basische Kupfercarbonat; das nicht gelöste Kupfersalz war in krystallinisches Malachitpulver übergegangen.

Es schien nun nicht ausgeschlossen, dass man zum neutralen Kupfercarbonat gelangen könne, wenn man die ebenfalls unter verstärktem Druck anzuwendende Kohlensäure unter Bedingungen zur Reaction brachte, unter denen vielleicht der Einfluss des Wassers zurückgedrängt wurde, wenn man also z. B. an Stelle des Letzteren concentrirte Salzlösungen verwendete. In diesem Fall konnte auch davon Abstand genommen werden, den Druck der comprimirten Kohlensäure durch Druckflaschen oder ähnliche mechanische Vorrichtungen zu erhalten, da ja bekanntlich der Gasdruck der Kohlensäure in concentrirten Salzlösungen ohnehin ein wesentlich stärkerer ist als in Wasser. Ausserdem wurde, damit von vornherein möglichst günstige Bedingungen hergestellt sind, als Ausgangsmaterial nicht das von Wagner angewendete basische Kupfercarbonat gewählt, sondern das von Hydroxylgruppen freie Kupferoxyd, natürlich frisch gefällt und sorfältig ausgewaschen.

Das neutrale Salz entstand aber auch unter diesen Bedingungen nicht; es wurden ausschliesslich basische Salze erhalten, aber es zeigte sich, dass der Reactionsverlauf in hohem Grade von der Natur der angewendeten Salze abhängig war und unter sonst gleichen Bedingungen in ganz verschiedener Richtung verlief, wenn Lösungen mit verschiedenen Anionen verwendet wurden.

Wurde beispielsweise Kupferoxyd in einer kalt gesättigten Kochsalzlösung suspendirt und anhaltend Kohlensäure eingeleitet, so entstand ein basisches, kohlensäurefreies Chlorid, für das sich die Formel $Cu_7Cl_3O_{11}H_{11}$ ergab, dagegen wurde gewöhnliches, basisch kohlensaures Kupferoxyd, OH.Cu.O.CO.O.Cu.OH, erhalten, als an Stelle des Kochsalzes eine kalt gesättigte Lösung von Natriumnitrat angewendet wurde.

Im ersteren Fall hatte also die Kohlensäure unter Zersetzung der Salzlösung, also unter Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure, gewirkt, im letzteren hatte die Natronsalpeterlösung lediglich durch

[1]) Zeitschr. für analyt. Chem. 6. 169.

Druckerhöhung die Einwirkung der Kohlensäure auf das Kupferoxyd erleichtert.

Dass Kohlensäure unter verstärktem Druck stärker saure Eigenschaften besitzt als unter Atmosphärendruck, ist bekannt und kann leicht zur Anschauung gebracht werden, wenn mit Methylorange gefärbtes Wasser unter Druck mit der Säure gesättigt wird, wobei deutliche Rothfärbung auftritt[1]). Auch das ist bekannt, dass diese Verstärkung der sauren Eigenschaften durch Salzlösungen hervorgerufen werden kann[2]). Auffallend ist nur das verschiedene Verhalten von Chlornatrium und Natriumnitrat, da zur Erklärung desselben weder die verschiedene Löslichkeit (die Differenzen sind nicht so gross, 100 Theile kaltes Wasser lösen 35 Theile Chlornatrium = 0.73 Mol. und 80 Theile Natriumnitrat = 0.94 Mol.), noch die verschiedene Acidität herangezogen werden kann, da die Letztere ja, wie sich aus der elektrischen Leitfähigkeit ergeben hat, für Salzsäure und Salpetersäure annähernd gleich ist. Da schliesslich auch die Kationen in dem gewählten Beispiel die gleichen sind, so ist der Grund des verschiedenen Verhaltens der Salze vielleicht in der verschiedenen Flüchtigkeit der ihnen zu Grunde liegenden Säurereste zu suchen.

Man könnte annehmen, dass die primär abgeschiedenen Chlorionen infolge ihrer grösseren Beweglichkeit sich mit dem Kupferoxyd umsetzen, bevor die Kohlensäure in Wirksamkeit treten kann, während andererseits das zunächst ebenfalls in geringer Menge in Freiheit gesetzte NO_3-Ion durch die unter den gewählten Bedingungen grössere Beweglichkeit des Kohlensäureions zurückgedrängt und an der Umsetzung mit dem Kupferoxyd verhindert wird; dass also im ersten Fall die Reactionsgeschwindigkeit zwischen dem Chlorion und dem Kupferoxyd grösser ist als zwischen Kupferoxyd und dem Kohlensäureion, während im letzteren Fall die Reactionsgeschwindigkeit des NO_3-Ions mit dem Kupferoxyd der des Kohlensäureions gegenüber zurücksteht. — Immerhin ist es nicht unwahrscheinlich, dass auch andere, bisher nicht näher studirte Verhältnisse die Reaction beeinflussen. Das scheint mir daraus hervorzugehen, dass die Umsetzung überaus träge verläuft, wenn an Stelle der Kochsalzlösung eine Lösung von Bromnatrium (von dem 100 Theile kaltes Wasser 75 Theile = 0.72 Mol. lösen) angewendet wird, und dass die Reaction ebenfalls sehr verzögert wird, wenn an Stelle der Natriumsalze die entsprechenden Kaliumsalze zur Verwendung kommen. So war z. B. bei einer Einwirkungsdauer der Kohlensäure, welche ausreichte, um eine ge-

[1]) Vgl. Bodländer und Breull, Zeitschr. für angew. Chem. 1901, 384.

[2]) Arrhenius, Zeitschr. für Elektrochemie 6, 10; H. Müller, diese Berichte 8, 40; vgl. auch Bodländer und Breull, Zeitschr. für angew. Chem. 1901, 387.

wisse Menge unter Kochsalz suspendirtes Kupferoxyd vollständig in das basische Salz umzuwandeln, bei Anwendung von Bromnatrium nur eine sehr geringe Menge des Oxyds umgesetzt, und wenn an Stelle von Kochsalz Chlorkalium trat, musste wenigstens doppelt so lange Kohlensäure eingeleitet werden, um ein dem erwähnten Chlorid in seinen Eigenschaften ähnliches Product zu erhalten.

Experimentelles.

Zur Ausführung der angedeuteten Operationen wurde frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Kupferoxyd in nicht zu grosser Menge in hohen Glascylindern mit der betreffenden Salzlösung übergossen und in die Mischung so lange ein ununterbrochener Kohlensäurestrom eingeleitet, bis das Product den nach einiger Zeit auftretenden grünen bezw. grüngrauen Farbenton nicht mehr änderte. Die Dauer der Umsetzung ist, wie erwähnt, verschieden; bei den angewendeten Mengen, ca. 7—8 g Kupferoxyd war die Reaction in der Kochsalzlösung gewöhnlich nach 2—3 Tagen, in der Nitratlösung meist nach 4—5 Tagen beendet. Enthielt das Kupferoxyd gröbere Partikel, so entzogen sich dieselben der Umsetzung. Die Trennung gelang dadurch, dass die entstandenen basischen Salze so feinkörnig sind, dass sie durch die Maschen eines feinen Siebes von Seidengaze, wie es zum Absieben von Analysenproben gebraucht wird, glatt hindurchgehen, während die unzersetzten Kupferoxydtheile zurückgehalten werden. Die so von festen Verunreinigungen befreiten Producte wurden durch Decantiren mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen und zur Analyse im Vacuum getrocknet.

Product aus Kupferoxyd, Kochsalz und Kohlensäure.

Die erhaltene Verbindung stellt ein hellgrün-graues, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver dar (das Filtrat enthält Natriumbicarbonat). Es gelang nicht, die Verbindung vollständig von anhaftendem Alkalisalz zu befreien, deshalb wurde diese Beimengung in jedem Analysenmaterial besonders bestimmt. Sie erwies sich bei der qualitativen und quantitativen Untersuchung als Natriumbicarbonat und wurde als solches von der abgewogenen vacuumtrocknen Substanz in Abzug gebracht. Zur Analyse wurde die in Salzsäure gelöste Substanz mit Schwefelwasserstoff behandelt und das ausgefällte Kupfer als Sulfür bestimmt (im Filtat wurde das Alkali ermittelt), das Chlor wurde gewichtsanalytisch als Chlorsilber bestimmt, das Wasser durch Erhitzen im Rohr bis auf 240° ausgetrieben und im Chlorcalciumrohr aufgefangen. Bei mässig erhöhter Temperatur erleidet das vacuumtrockne Product nur minimale Gewichtsverluste, die Hauptmenge des Wassers spaltet sich erst oberhalb 200° ab, sodass man dasselbe ausschliesslich als Constitutionswasser auffassen muss. Danach ist die

oben gegebene Bruttoformel $Cu_7Cl_3O_{11}H_{11}$ aufzulösen in $OH.Cu.Cl$, $CuCl_2$, $5\,Cu(OH)_2$.

Beim Erhitzen auf 240° verwandelt sich das Salz in ein braunschwarzes Pulver, welches, sofern das Erhitzen vorsichtig ausgeführt war, noch das gesammte Chlor der ursprünglichen Verbindung enthält. Eine Analyse dieses Products ist unten angegeben; sie entspricht annähernd der Formel $Cu_7Cl_3O_5$; doch sind die Untersuchungen über diese Verbindung noch nicht abgeschlossen und behalte ich mir weitere Mittheilungen darüber vor.

Beim Kochen mit Wasser verliert die Verbindung $Cu_7Cl_3O_{11}H_{11}$ allmählich ihre grüne Farbe und nimmt zunächst einen gelblich-grauen, dann einen dunkleren Ton an. Es gelang aber trotz mehrfacher Erneuerung des Wassers und tagelangem Kochen nicht, auf diesem Wege die gesammte Salzsäure abzuspalten.

Zur Analyse wurden zwei Producte a) und b) verwendet, welche gesondert dargestellt waren:

a) 0.9457 g Sbst.: 0.7065 g Cu_2S, 59.67 pCt. Cu. — 0.9824 g Sbst.: 0.7398 g Cu_2S, 60.15 pCt. Cu. — 0.7903 g Sbst.: 0.4733 g AgCl, 14.81 pCt. Cl. — 1.3208 g Sbst.: 0.1519 g H_2O, 1.28 pCt. H.

b) 0.9203 g Sbst.: 0.6936 g Cu_2S, 60,17 pCt. Cu. — 0.9449 g Sbst. 0.7157 g Cu_2S, 60.49 pCt. Cu. — 0.9206 g Sbst.: 0.5365 g AgCl, 14.42 pCt. Cl. — 0.993 g Sbst.: 0.5808 g AgCl, 14.47 pCt. Cl. — 0.965 g Sbst.: 0.1274 g H_2O, 1.47 pCt. H.

$Cu_7Cl_3O_{11}H_{11}$. Ber. Cu 60.27, Cl 14.42, H 1.48.

Analyse des braunschwarzen, durch Erhitzen des vorstehenden erhaltenen Products:

1.1886 g Sbst.: 1.0367 g Cu_2S, 71.28 pCt. Cu. — 0.8388 g Sbst.: 0.5819 g AgCl, 17.17 pCt. Cl.

$Cu_7Cl_3O_5$. Cu 70.48, Cl 16.86.

Product aus Kupferoxyd, Natriumnitrat und Kohlensäure.

Die erhaltene Verbindung ist hellgrün, feinkörnig, amorph, unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen färbt sie sich braunschwarz. Durch anhaltendes Auswaschen durch Decantiren lässt sie sich von anhaftendem Alkalisalz fast vollständig befreien. Das von mir analysirte Product enthielt nur minimale Spuren von Natriumnitrat. Im Uebrigen stimmten die Eigenschaften des Products vollständig mit denen des gewöhnlichen basischen Kupfercarbonats überein.

1.0476 g Sbst.: 0.7557 g Cu_2S, 57.69 pCt. Cu. — 0.5002 g Sbst.: 0.0997 g CO_2, 19.93 pCt. CO_2. — 0.5423 g Sbst.: 0.1079 g CO_2, 20.19 pCt. CO_2. — 0.559 g Sbst.: 0.0482 g H_2O, 0.96 pCt. H.

$OH.Cu.O.CO.O.Cu.OH$. Cu 57.55, CO_2 19.89, H 0.904.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

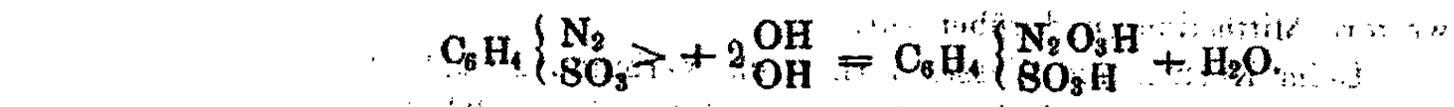
Anorganisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

439. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Diazobenzolsulfosäure.

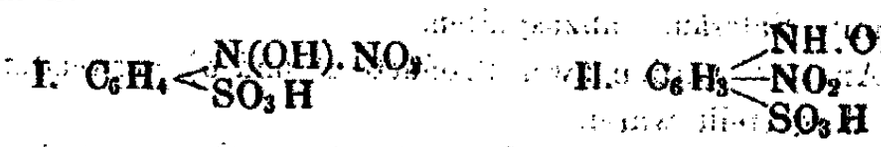
[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 10. August 1901.)

Wie ich vor einiger Zeit in diesen Berichten (28, 2948 [1895]) mitgetheilt habe, reagirt *p*-Diazobenzolsulfosäure mit Chlorkalk nach der Gleichung:

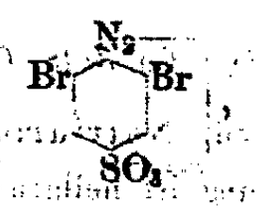


Die Constitution der entstehenden, gut charakterisirten Sulfosäure blieb unaufgeklärt; zwei Formeln schienen mir vorläufig in Betracht zu kommen:

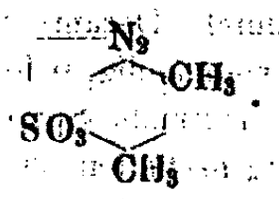


Die Auffassung II stimmt mit der Thatsache überein, dass die Säure nur einbasisch ist und bei der Reduction in die gewöhnliche *o*-Phenylendiaminsulfosäure übergeht. Da aber die Möglichkeit einer Umlagerung bei der Reduction zugegeben werden muss, so hatte auch die Auffassung I ihre Berechtigung.

Die Frage nun, ob eine derartige Umlagerung eintritt, musste sich entscheiden lassen durch Versuche mit Diazoderivaten, in denen die *p*- und die *o*-Stellung zur Diazogruppe besetzt waren. Nach dieser Richtung hin habe ich die Versuche kürzlich wieder aufnehmen lassen; untersucht wurden die Dibromdiazobenzolsulfosäure,



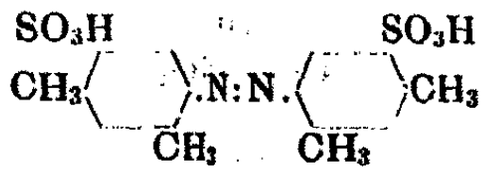
und die Diazo-*m*-xylolsulfosäure[1]),



Die Untersuchung dieser letzteren Säure hat in der That Aufklärung gebracht, aber in ganz anderer Weise als erwartet wurde.

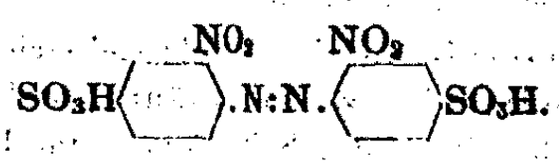
[1]) Ich glaubte anfänglich, in dieser Säure auch die Sulfogruppe in *o*-Stellung zur N_2-Gruppe annehmen zu dürfen, daher ihre Wahl. Wie Armstrong aber vor Kurzem gezeigt hat, kommt diese Stellung einer anderen Säure zu.

Die Einwirkung von Chlorkalk verläuft äusserlich genau in derselben Weise wie bei der Diazobenzolsulfosäure, das Calciumsalz und das daraus dargestellte Natriumsalz, sowie die freie Säure gleichen durchaus den früher beschriebenen Verbindungen der Benzolreihe. Die Säure hat aber eine ganz andere Zusammensetzung, sie entspricht der Formel: $C_8H_9N.SO_3H$ und giebt bei der Reduction die ursprüngliche Xylidinsulfosäure wieder zurück. Ihre Constitution kann demnach nicht zweifelhaft sein; sie ist eine Azoxylolsulfosäure, der Formel



entsprechend und ohne Frage identisch mit der von Jacobsen[1]) durch Oxydation der *m*-Xylidinsulfosäure erhaltenen Säure.

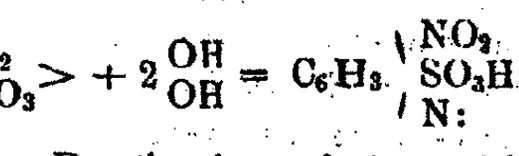
Diese Beobachtungen lassen keinen Zweifel über die Constitution der aus *p*-Diazobenzolsulfosäure mit Chlorkalk entstehenden Säure, sie ist eine Dinitroazobenzoldisulfosäure von der Formel:



Der Uebergang in *o*-Phenylendiaminsulfosäure wird jetzt verständlich, ebenso die Monobasicität (auf C_6 bezogen).

Die Analysen der Säure und ihrer Salze stehen auch mit der neuen Auffassung in gutem Einklang; die früher gegebenen Formeln enthalten nur H_2O mehr. Dieser Wassergehalt ist übersehen worden; das Wasser ist sehr fest gebunden, erst beim Trocknen im luftverdünnten Raum bei 120° entweicht es, während bei den Analysen bei 140—150° unter gewöhnlichem Druck bis zur Constanz getrocknet wurde.

Die oben gegebene Gleichung muss also geändert werden; sie lautet jetzt:



Der Verlauf der Reaction hat auch jetzt nicht aufgeklärt werden können; ohne Frage entstehen Zwischenproducte, welche aber infolge ihrer Löslichkeit weder bei der Diazobenzol-, noch bei der Diazoxylol-Sulfosäure isolirt werden konnten; sie geben sich durch ein energisches Bleichvermögen zu erkennen, sind also wohl Additi-

[1]) Diese Berichte 16, 194 [1883].

onsproducte mit unterchloriger Säure. Mit Salzsäure geben sie aber nur geringe Mengen von Chlor (vergl. die erste Abhandlung).

Bei der Diazoxylolsulfosäure, welche in der einen noch freien *o*-Stellung keine Nitrogruppen aufnimmt, wird das zweite Stickstoffatom der Diazogruppe jedenfalls in Form von Salpetersäure oder salpetriger Säure abgespalten, während es bei der Diazobenzolsulfosäure als Nitrogruppe eintritt.

Wie complicirt der Verlauf der Reaction ist, zeigt das Auftreten von Dichlor-*o*-nitranilin (Schmp. 100°),

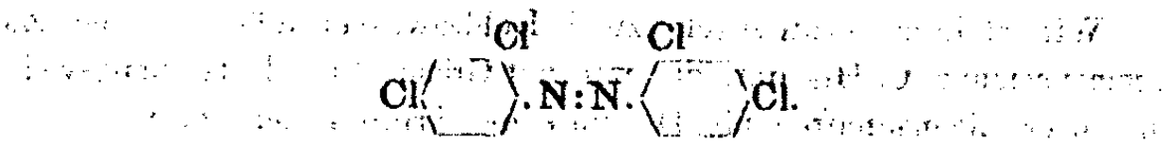
welches immer als Nebenproduct bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Diazobenzolsulfosäure entsteht. Bisweilen bildet es sich in grosser Menge, doch sind die Bedingungen der Entstehung noch nicht sicher festgestellt. Dieses Dichlornitranilin ist das in der ersten Abhandlung erwähnte Zwischenproduct, ein solches ist es natürlich nicht, die bezüglichen Beobachtungen sind irrig.

Das Dichlor-*o*-nitranilin entsteht vielleicht aus vorübergehend sich bildender Isodiazobenzolsulfosäure, welche unter Aufnahme von Chlor und Abspaltung der Sulfogruppe eine Umlagerung erfährt. Auf directem Wege — aus der Isoverbindung — hat es aber nicht erhalten werden können. (Vergl. unten.)

Ausser den erwähnten beiden Diazosulfosäuren gaben auch verschiedene Diazoniumsalze mit Chlorkalk Azoverbindungen, die Reaction verläuft aber weniger glatt. Hr. Kuchenbecker hat eine Anzahl dahin gehender Versuche angestellt, die besten Resultate wurden mit den Nitrobenzoldiazoniumsalzen erhalten, doch bilden sich auch hier eine Menge öliger Nebenproducte, welche sehr unbeständig sind und oft ohne äussere Veranlassung heftig verpuffen. Möglicherweise handelt es sich um die ersten Einwirkungsproducte des Chlorkalks, eine Reinigung oder Umwandlung ist aber bis jetzt nicht gelungen. Ein greifbares Resultat bezüglich der Isolirung von Zwischenproduct hat bis jetzt nur Hr. Dr. Lenz bei der Untersuchung der Dibromdiazobenzolsulfosäure (vergl. oben) erhalten. Die Versuche sind aber noch nicht abgeschlossen.

Die Dinitroazobenzoldisulfosäure — das Einwirkungsproduct von Chlorkalk auf Diazobenzolsulfosäure — zeigt, wie die Untersuchungen von Kuchenbecker ergeben haben, ein merkwürdiges Verhalten gegen Salzsäure und gegen Bromwasserstoff. Wird sie mit concentrirter Salzsäure auf 160° erhitzt, so werden die

Sulfogruppe und die Nitrogruppe eliminirt und Chlor tritt dafür ein; es entsteht ein Tetrachlorazobenzol von der Formel



Diese Verbindung bildet sehr feine, lachsfarbige Nädelchen, schmilzt bei 161—162° und wird beim Reiben stark elektrisch. In Benzin und in Benzol ist sie ziemlich leicht löslich, weniger in Alkohol, Eisessig und Aceton.

Die oben angenommene Formel ergiebt sich aus ihrem Verhalten bei der Reduction, es entsteht das gewöhnliche 2.4-Dichloranilin.

Energischer wirkt Bromwasserstoff unter den gleichen Bedingungen auf die Nitroazosulfosäure ein, es entsteht in guter Ausbeute das bei 98° schmelzende 1.2.3.5-Tetrabrombenzol.

Auch die Isodiazoverbindungen reagiren energisch mit unterchloriger Säure; untersucht sind *p*-Nitroisodiazobenzolchlorid und Isodiazobenzolsulfosäure. In beiden Fällen findet Addition von zwei Hydroxylgruppen und Austritt von Wasser statt. Die entstehenden Verbindungen sind Nitramine, identisch mit den auf andere Weise darstellbaren.

Das *p*-Nitrobenzolnitramid ist bereits durch die Untersuchungen von Bamberger bekannt geworden, das Nitramin der Sulfanilsäure scheint dagegen noch nicht dargestellt zu sein. Es entsteht auch bei der Oxydation der Isodiazobenzolsulfosäure mit Kaliumpermanganat, aber in geringerer Ausbeute. Für die Ueberführung vieler Isodiazoverbindungen in Nitramine dürfte die Oxydation mit Chlorkalk die beste Methode sein.

440. N. Zelinsky und J. Zelikow: Ueber Trimethyltrimethylene.

[Aus dem Laborat. für organ. und analyt. Chemie an der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 12. August 1901.)

Der chemische Charakter und die physikalischen Eigenschaften der Trimethyltrimethylene flössten uns, wegen ihrer Isomerie mit Hexamethylen, ein nicht geringes Interesse ein. Es waren hauptsächlich die neueren Untersuchungen von Gustavson[1]), die den chemischen Charakter des Trimethylenringes, den Grad seiner Be-

[1]) Journ. für prakt. Chem., N. F. 58, 458; 62, 270; Compt. rend. de l'Ac. des Sciences 131, 273.

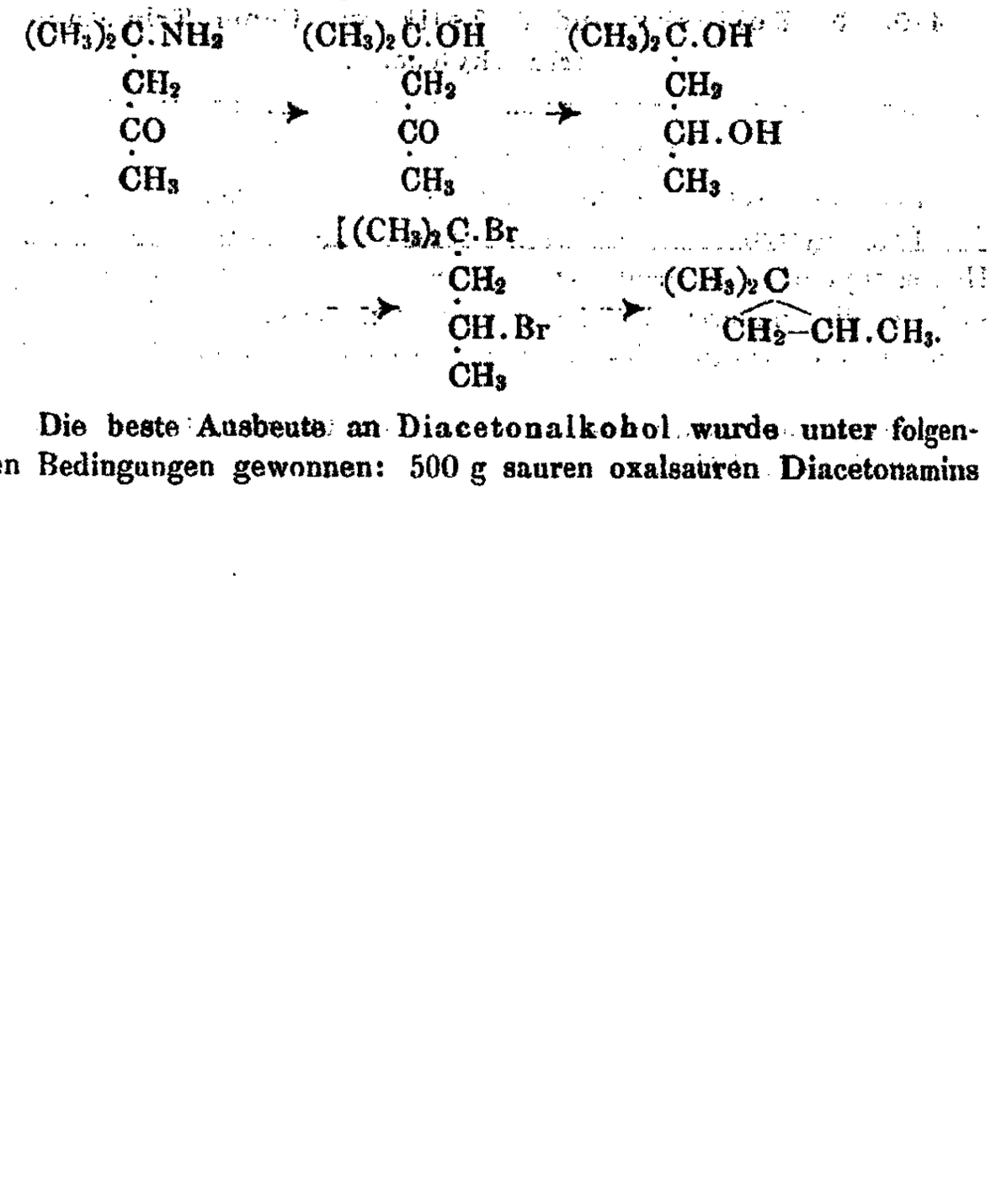
ständigkeit und die Bedingungen, unter welchen dieser Dreiring sich in eine offene Kette umwandelt, bedeutend aufgeklärt haben.

Wir stellten synthetisch zwei Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C_6H_{12} dar, die wir auf Grund ihrer Entstehungsweise und ihrer Eigenschaften für Derivate des Trimethylens halten.

Trimethylen bildet sich sehr leicht und in guten Ausbeuten bekanntlich nach der Reaction von Gustavson — bei der Einwirkung von Zinkstaub und 75-procentigem Alkohol auf Trimethylenbromid — und stellt gegenwärtig ein leicht zugängliches Untersuchungsmaterial dar. Dasselbe kann keineswegs von den substituirten Trimethylenen: dem Methyltrimethylen von Demjanow und dem 1.1-Dimethyltrimethylen von Gustavson und Popper, gesagt werden. Wegen der Schwierigkeiten, die mit der Synthese dieser Kohlenwasserstoffe verbunden sind, konnten diese nur in kleinen Mengen dargestellt werden, und deshalb ist ihr chemischer Charakter noch nicht genügend studirt worden; immerhin aber ist schon jetzt aus den Arbeiten von Gustavson zu ersehen, dass trotz aller Aehnlichkeit der Reaction von Brom auf Trimethylen mit der Reaction desselben auf 1.1-Dimethyltrimethylen, dieses Letztere unter dem Einflusse von Bromwasserstoff seinen Ring so rasch öffnet, dass die normale Reaction der directen Anlagerung von Brom an 1.1-Dimethyltrimethylen unter diesen Bedingungen nicht stattfinden kann. Somit wird die Frage, in welchem Grade die Beständigkeit des Trimethylenringes sich in seinen Substitutionsproducten ändern kann, und überhaupt welche Eigenschaften diesen Derivaten beizumessen sind, für das Studium der chemischen Natur des ihnen zu Grunde liegenden Ringsystems nicht ohne Wichtigkeit sein.

1. Ueber 1.1.2-Trimethyltrimethylen.

Als Ausgangsmaterial diente das Heintz'sche Diacetonamin. Ferner wurde der Uebergang zum 1.1.2-Trimethyltrimethylen nach folgendem Schema durchgeführt:



Die beste Ausbeute an Diacetonalkohol wurde unter folgenden Bedingungen gewonnen: 500 g sauren oxalsauren Diacetonamins

wurden unter Erhitzen in $1^1/_2$ L Wasser aufgelöst; die Lösung wurde rasch abgekühlt, wobei eine bedeutende Menge des Salzes sich in sehr kleinen Krystallen ausschied. Zu der gut abgekühlten Lösung, die das Aminsalz suspendirt enthielt, wurden unter fortwährendem Umschütteln 114 g Kaliumnitrit in kleinen Portionen hinzugefügt; diese Manipulation nahm 2 Tage in Anspruch. Nachdem die Entwickelung der Stickoxyde aufgehört hatte, wurde das Gemisch mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade bis zu 50° erhitzt. Die emporgestiegene Schicht wurde mit Wasser mehrmals gewaschen und aus dem Waschwasser mit Pottasche der entstandene Ketonalkohol ausgeschieden; dieser wurde nach dem Trocknen mit geschmolzenem Kaliumcarbonat der Destillation bei B = 35 mm unterworfen; die Hauptfraction (125 g) siedete bei 77—80°, was der Siedetemperatur des Diacetonalkohols, welcher von Heintze[1]) beschrieben worden ist, entspricht.

Trimethyltrimethylenglykol (2-Methylpentandiol-2.4).

120 g Diacetonalkohol wurden in 1 L Wasser aufgelöst und mit einem kleinen Ueberschusse von 3-procentigem Natriumamalgam im Kohlensäurestrome bei fortwährendem Umrühren reducirt. Das erhaltene Glykol[2]) wurde mit Pottasche ausgeschieden und destillirt. Ausbeute 105 g.

0.1865 g Sbst.: 0.4198 g CO_2, 0.1982 g H_2O.

$C_6H_{14}O_2$. Ber. C 61.02, H 11.86.
Gef. » 61.34, » 11.80.

Dicke, süssliche Flüssigkeit; Sdp. 135—136° bei 40 mm Druck; $d_{4^0}^{17^0} = 0.9254$; $n^{17^0} = 1.4311$; $R^2 = 32.72$; ber. für $C_6H_{14}O_2$: $R^2 = 32.75$.

Das Glykol wurde in das Bromid durch Erhitzen in einer Lintner'schen Flasche bis 60° mit 4—5 Vol. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure umgewandelt. Das Erhitzen bis 100° liefert schlechtere Ausbeuten an Bromid: es bilden sich viel Producte der Verharzung.

Das Bromid siedet bei 82° (B = 21 mm). Es raucht ein wenig an der Luft. $d\frac{20^0}{4^0} = 1.5316$. Ausbeute: 110 g.

0.3473 g Sbst: 0.8177 g BrAg.

$C_6H_{12}Br_2$. Ber. Br 65.50. Gef. Br 63.50.

[1]) Heintze, Ann. d. Chem. 178, 342.

[2]) Wenn man Diacetonamin zuerst in den Aminoalkohol und weiterhin in das Glykol überführt, so erhält man viel schlechtere Ausbeuten.

Der etwas zu geringe Gehalt an Brom wird durch die Gegenwart einer kleinen Menge Bromhydrin im Bromid erklärt.

Das Bromid wurde in üblicher Weise mit Zinkstaub und 80-procentigem Alkohol bearbeitet. Der von uns benutzte Zinkstaub war völlig oxydfrei. Die Reaction ward von bedeutender Temperaturerhöhung, bis zum Sieden, begleitet; Wasserstoffentwickelung ist nicht bemerkt worden. Nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade (ca. 10 Stunden) wurde der entstandene Kohlenwasserstoff sammt dem Alkohol überdestillirt und mit Wasser ausgeschieden; eine Probe zeigte, dass der Kohlenwasserstoff von Halogen frei war. Die Fractionirung (B = 739 mm) über Natrium lieferte folgende Theile:

I. 57—59° Hauptheil,
II. 60—95°,
III. 95—145°.

Die Analyse der ersten Fraction ergab folgende Werthe:

0.1120 g Sbst.: 0.3511 g CO_2, 0.1450 g H_2O.

C_6H_{12}. Ber. C 85.72, H 14.28.
Gef. » 85.54, » 15.86.

Spec. Gewicht der ersten Fraction: $d_{4^0}^{19^0} = 0.6832$. Brechungsvermögen $n_D^{19^0} = 1.3860$. Mol.-Brechungsvermögen $R^3 = 28.87$.

Ber. für $C_6H_{12}R^3 = 27.63$; $C_6H_{12}{=}{=} = 29.33$.

Da die Molekularrefraction des Kohlenwasserstoffes die theoretisch für eine Formel C_6H_{12} gesättigten Charakters zu erwartende Refraction in hohem Grade überstieg, so war für uns die Vermuthung naheliegend, dass sich in unseren Händen ein keineswegs einheitlicher Kohlenwasserstoff befand, sondern dass wir ein Gemisch des Trimethyltrimethylens mit einem der Hexylene, deren Bildung bei anormalem Verlaufe der Einwirkung des Zinkstaubes auf das oben beschriebene Bromid möglich war, vor uns hatten. Zur Entfernung des vermeintlich gegenwärtigen ungesättigten Isomeren setzten wir den uns zur Verfügung stehenden Kohlenwasserstoff der Oxydation in der Kälte mit der theoretischen Menge 4-procentigen Permanganats ($^2/_3$ Mol. Permanganat auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff) aus, wobei die Menge des Letzteren so berechnet wurde, dass die Hälfte des ganzen Kohlenwasserstoffes oxydirt werden konnte. Die Oxydation wurde in 24 Stdn. bei öfterem Umschütteln, zuerst in der Kälte, dann bei gewöhnlicher Temperatur, ausgeführt. Der übrig gebliebene Kohlenwasserstoff wurde auf dem Wasserbade abdestillirt. Nach dem Erhitzen mit Natrium im zugeschmolzenen Rohr lag sein Siedepunkt bei 56—57° (B = 750 mm).

$d_{4^0}^{19.5^0} = 0.6822$. $n_D^{19.5^0} = 1.3848$. Molekularrefraction $R^3 = 28.81$.

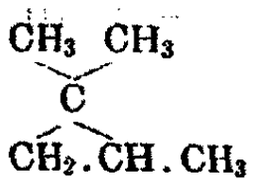
Die bei der Oxydation fast unverändert gebliebenen Constanten weisen auf die Einheitlichkeit des früher erhaltenen Kohlenwasserstoffes hin. Eine 1-procentige Lösung von Permanganat wirkte auf den Kohlenwasserstoff sehr langsam ein. Nach Verlauf zweier Tage war die Lösung noch nicht ganz entfärbt. Wenn man notorisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe nimmt — wir verfügten über Hexylene von folgender Constitutution:

1. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\!:\!C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$, 2. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\!:\!CH.CH_2.CH_3$,

3. $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH\!:\!CH_2$, 4. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C.CH\!:\!CH_2$

— und sie gleichzeitig mit dem von uns dargestellten Kohlenwasserstoffe der Oxydation durch eine und dieselbe Permanganatlösung in zugeschmolzenen Röhren aussetzt, so ist der Unterschied in der Oxydation deutlich zu bemerken. Die erwähnten Hexylene entfärben das Permanganat in einer Stunde völlig.

Unser Kohlenwasserstoff kann nur eine von den folgenden Constitutionsformeln besitzen:

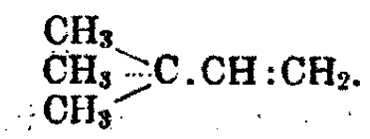
1.  , 1.1.2-Trimethylcyclopropan.

2. $CH_3.CH_2.CH_2.\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}\!=\!CH_2$, Methyl-(2)-penten-(1) (unbekannt).

3. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH.CH_2.CH\!:\!CH_2$, Methyl-(2)-penten-(4) (unbekannt).

Jedoch das Verhalten gegen Permanganat veranlasst uns, diesem Kohlenwasserstoffe die erste Formel beizulegen.

In der Litteratur über Hexylene ist von Couturier[1]) ein Kohlenwasserstoff mit dem Siedepunkte 57—59° beschrieben worden, der aus Pinakolinalkoholbromid durch Einwirkung von trocknem Aetzkali dargestellt worden war. Für diesen Kohlenwasserstoff stellt Couturier folgende Constitution fest:



Wegen der theoretisch möglichen Bildung von Trimethyltrimethylen aus Pinakolinalkoholbromanhydrid wurde die Arbeit von Couturier wiederholt.

Das Bromid, welches von uns durch Erhitzen von Pinakolinalkohol mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure bis 100° erhalten

[1]) Ann. d. Chim. et de Phys. [6] 26, 470.

wurde, besass eine Siedetemperatur von 67—73° bei B = 100 mm. Wie es scheint, bilden sich hier mehrere isomere Bromide, was seine Erklärung noch in dem Umstande findet, dass wir bei der Einwirkung von trocknem Aetzkali, wie auch von Chinolin, zwei Kohlenwasserstoffe erhielten:

I. Sdp. 65—67°. $d_{4^\circ}^{19^\circ} = 0.6931$. $n^{19^\circ} = 1.4016$., $R^2 = 29.44$.
Ber. für C_6H_{12} = 29.33.

II. Sdp. 70—72°. $d_{4^\circ}^{19^\circ} = 0.7063$. $n^{19^\circ} = 1.4115$. $R^2 = 29.51$.

Der Kohlenwasserstoff vom Sdp. 70—72° stellt Tetramethyläthylen dar, wie die Untersuchungen von Couturier gezeigt haben.

Das Bromid, welches bei dem Durchleiten von trocknem Bromwasserstoff durch abgekühlten Pinakolinalkohol (d. h. unter denselben Bedingungen, wie sie Couturier beschrieben hat) entstand, siedete gleichfalls bei 67—73° (B = 100 mm), erstarrte beim Abkühlen und schmolz wieder bei ca. +12°. Unter dem Einflüsse von trocknem Aetzkali entstehen aus diesem Bromid drei Kohlenwasserstoffe, die in folgende Fractionen zerfielen (B = 746 mm):

I. Sdp. 56—58°: 6 g. $d_{4^\circ}^{20.5^\circ} = 0.6803$. $n^{20.5^\circ} = 1.3921$, $R^2 = 29.41$.

II. Sdp. 61—66°: 15 g. $d_{4^\circ}^{21^\circ} = 0.6900$.

dp. 70—73°: 8 g.

Das Brechungsvermögen unseres Trimethyltrimethylens, bei derselben Temperatur wie dasjenige der Fraction 56—58°, bestimmt, beträgt $n^{20.5^\circ}$ 1.3838.

Die Constante n für Trimethyltrimethylen weist einen bedeutend niedrigeren Werth als für den Kohlenwasserstoff von Couturier auf, obschon die specifischen Gewichte fast übereinstimmen.

Die Hälfte der ersten Fraction 56—58° des Kohlenwasserstoffes von Couturier wurde in der Kälte mit 1-procentiger Permanganatlösung oxydirt. Die Siedetemperatur des übrig gebliebenen Kohlenwasserstoffes war 57—58° (B = 749 mm).

$$d_{4^\circ}^{20.5^\circ} = 0.6802. \qquad n_D^{20.5^\circ} = 1.3919.$$

Die vergleichende Oxydation zeigte, dass der Kohlenwasserstoff von Couturier, Sdp. 57—59°, viel schneller als Trimethyltrimethylen oxydirt wird.

Somit zeigen uns das Verhalten zu Permanganat, das Brechungsvermögen und die Molekularrefraction, dass unser Kohlenwasserstoff nicht identisch mit demjenigen von Couturier ist, und dass dieser letztere Kohlenwasserstoff zu den Abkömmlingen des Aethylens gehört, der unsrige hingegen von ringförmiger Structur ist.

2. Ueber 1.2.3-Trimethyltrimethylen.

Ein anderes Trimethyltrimethylen wurde aus dem Glykol von folgender Constitution

$$CH_3.CH(OH).CH.CH(OH).CH_3$$
$$CH_3$$

erhalten.

Es wurde Methylacetylaceton, $CH_3.CO.CH(CH_3).CO.CH_3$, nach Dunstan[1]) durch Erhitzen des Natriumsalzes von Acetylaceton mit Methyljodid in zugeschmolzenen Röhren dargestellt. Methylacetylaceton mit dem Sdp. 76—77° bei 28 mm Druck wurde in Wasser (1 Theil in 10 Theilen, unter Zusatz von etwas Natriumbicarbonat) aufgelöst und in einem starken Kohlensäurestrom durch 3-procentiges Natriumamalgam unter fortwährendem Umrühren reducirt. — Die Reduction geht bedeutend schwerer vor sich; man ist gezwungen, die doppelte theoretische Menge von Amalgam einzuführen, und doch sind die Ausbeuten an Glykol leider schlecht. Bei der Fractionirung des Reactionsproductes erhält man folgende Theile:

I. bis 104° 8 g } B = 20 mm. III. 108—112° 17 g } B = 20 mm.
II. 104—107° 17 g } IV. 113—116° 15 g }
V. 116° und höher — harzige Substanz.

Die Fractionen II, III und IV sind zähe Flüssigkeiten, die bei 0° nicht krystallisiren.

Die Analyse der II. Fraction zeigte, dass diese aus einem Ketonalkohol $C_6H_{12}O_2$ bestand.

$C_6H_{12}O_2$. Ber. C 62.07, H 10.34.
Gef. » 61.92, 61.92, » 10.66, 10.76.

In dieser Fraction haben wir einen Ketonalkohol von der Constitution $CH_3.CO.CH(CH_3).CH(OH).CH_3$ vor uns.

$$d_{4^0}^{18^0} = 0.9937. \quad n_D^{18^0} = 1.4512. \quad R^2 = 31.46.$$

Berechnet für $C_6H_{12}O_2$: $R^2 = 31.33$.

Die Fraction 113—116° (B = 20 mm) bestand aus dem entsprechenden Glykol.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0.2740 g Sbst.: 0.6147 g CO_2, 0.2792 g H_2O.
$C_6H_{14}O_2$. Ber. C 61.02, H 11.86.
Gef. » 61.19, » 11.52.

$$d_{4^0}^{14^0} = 0.9906. \quad n_D^{14^0} = 1.4524. \quad R^2 = 32.31.$$

Berechnet für $C_6H_{14}O_2$: $R^2 = 32.74$.

[1]) Journ. Chem. Soc. 59, 428.

Das erhaltene Trimethyltrimethylenglykol besitzt folgende Constitution:

$$CH_3.CH(OH).CH(CH_3).CH(OH).CH_3$$

3-Methylpentandiol-(2.4).

Die Zwischenfraction 108—112° (B = 20 mm) stellt ein Gemisch von Ketonalkohol und Glykol dar; bei wiederholter Reduction ging sie auch in das gesuchte Glykol über.

Das Glykol wurde durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 100° in das Bromid übergeführt.

Das Bromid siedet bei 95—100°, hauptsächlich bei 98° (B = 30 mm). Es raucht ein wenig an der Luft. Bei der Analyse wurde auch hier, wie im vorigen Falle, etwas weniger Brom als die Theorie fordert, gefunden.

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffes ging man aus von 18 g Bromid, 20 g Zinkstaub und 80 ccm 80-procentigen Alkohols. Anfangs war man genöthigt, um die Reaction anzuregen, ein wenig zu erhitzen, dann aber verlief dieselbe ohne äusseres Erhitzen; zum Schluss erwärmte man noch 13 Stunden lang auf dem Wasserbade. Als Product dieser Reaction erschien ein Kohlenwasserstoff, der sammt dem Alkohol abdestillirt und aus der Lösung mit Wasser ausgeschieden wurde. Zur Entfernung von Spuren des Haloïds wurde der Kohlenwasserstoff in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden lang über Natrium erhitzt.

Der Haupttheil des erhaltenen Kohlenwasserstoffes besass eine Siedetemperatur von 65—67° bei B = 755.

0.0998 g Sbst.: 0.3137 g CO_2, 0.1271 g H_2O.

C_6H_{12}. Ber. C 85.72, H 14.28.
Gef. » 85.70, » 14.17.

$$d\,\frac{18^0}{4^0} = 0.6946. \quad n_D^{18^0} = 1.3945. \quad R^2 = 28.91.$$

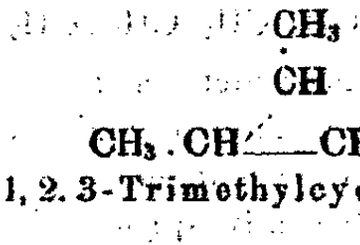
Ber. für C_6H_{12} = 29.83.

Um den ungesättigten Kohlenwasserstoff, im Falle er sich gebildet hatte, zu entfernen, wurde die Hälfte des uns zur Verfügung stehenden Kohlenwasserstoffs mit 1-proc. Permanganatlösung oxydirt, ebenso wie im vorhergehenden Falle. Nach der Oxydation war die Siedetemperatur 65—66° (B = 748 mm).

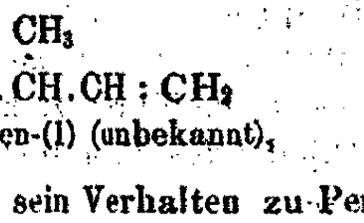
$$d\,\frac{22^0}{4^0} = 0.6921. \quad n_D^{22^0} = 1.3942. \quad R^2 = 28.87.$$

Nach Verlauf von 12 Stunden blieb die verdünnte Permanganatlösung in Gegenwart des Kohlenwasserstoffes noch gefärbt. Gleichzeitig damit wurde Permanganat mit einem notorisch ungesättigten

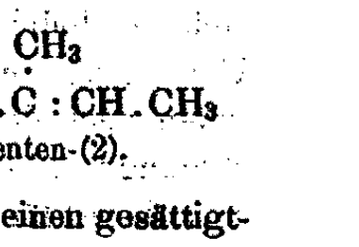
Kohlenwasserstoffe vollständig entfärbt. Für unseren Kohlenwasserstoff sind folgende Constitutionsformeln möglich:



1, 2. 3-Trimethylcyclopropan.



3-Methylpenten-(1) (unbekannt),

und 

3-Methylpenten-(2).

Jedoch sein Verhalten zu Permanganat lässt eher einen gesättigt-cyclischen Kohlenwasserstoff vermuthen.

Bei der Wiederholung dieser Arbeit entschlossen wir uns, das Jodid des Trimethyltrimethylenglykols darzustellen und zu versuchen, von diesem zu einem ringförmigen Kohlenwasserstoffe zu gelangen. Das Jodid wurde durch Erhitzen des 3-Methylpentandiols-(2.4) in einer Lintner'schen Flasche mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100° dargestellt. Bei der Destillation im Vacuum zersetzte sich das Jodid; es wurde desshalb für die Reaction, ohne destillirt worden zu sein, verwendet. Mit Hülfe von Zinkstaub und wässrigem 80-procentigem Alkohol wurde ein Kohlenwasserstoff erhalten, dessen erste Hauptfraction zwischen 63—65° bei B = 748 mm siedete.

0.1548 g Sbst.: 0.4728 g CO_2, 0.2202 g H_2O.

C_6H_{12}.	Ber.	C 85.72,	H 14.28.
C_6H_{14}.	»	» 83.72,	» 16.28.
	Gef.	» 83.65,	» 15.80.

$d\frac{19°}{4°} = 0.6681$. $n^{19°} = 1.3810$. $R^2 = 29.86$.

Ber. für C_6H_{14}: $R^2 = 29.72$.

Wie aus diesen Ergebnissen folgt, konnten unserem Kohlenwasserstoffe nur Spuren des Kohlenwasserstoffes von der Zusammensetzung C_6H_{12} beigemischt sein. In diesem Falle entstand also eines der isomeren Hexane mit der Constitution:

$CH_3.CH_2.CH.(CH_3).CH_2.CH_3$

3-Methylpentan.

Anstatt unter dem Einflusse von Zinkstaub einen geschlossenen Ring zu bilden, wurde das Dijodid vollständig zu einem gesättigten Kohlenwasserstoffe reducirt. Diese Reaction erinnert an einen ganz ähnlichen, von Zelinsky und Naumow[1]) beschriebenen Fall, bei welchem

[1]) Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 1899, 89.

durch Einwirkung von Zinkstaub und wässrigem Alkohol auf das Jodid von folgender Constitution:

$$CH_3.CHJ.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3,$$

sich anstatt des erwarteten Dimethyltetramethylens, Hexan von normaler Structur bildete. Wegen ihrer Fähigkeit, leichter Zwischenproducte — zinkorganische Verbindungen — zu liefern, erweisen sich die Jodide in den angegebenen Beispielen als untauglich, um den Uebergang von ihnen zu den Trimethylen- und Tetramethylen-Derivaten nach der Reaction von Gustavson ausführen zu können. Die Bildung von 3-Methylpentan aus dem Dijodid des Trimethyltrimethylenglykols erklärt sich auf folgende Weise:

$$CH_3.CHJ.CH(CH_3).CHJ.CH_3 + Zn_2 = CH_3.CH.CH(CH_3).CH.CH_3 + ZnJ_2.$$

$$CH_3.CH.CH(CH_3).CH.CH_3 + H_2O \overset{Zn}{=} CH_3.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_3 + ZnO.$$

Dieser Kohlenwasserstoff ist ohne Zweifel identisch mit dem Methyldiäthyl-methan von Wislicenus[1]).

Charakteristisch für den von uns erhaltenen gesättigten Kohlenwasserstoff C_6H_{14} erscheint sein Verhalten gegen schwache Permanganatlösung, welche vollständig und schnell entfärbt wird. Bis jetzt herrschte die Ansicht, dass eine Permanganatlösung auf gesättigte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe nicht einwirkt. Dies unerwartete Verhalten eines der Hexane gegen Permanganat, richtete unsere Aufmerksamkeit auf diesen gesättigten Kohlenwasserstoff, und wir wiederholten die Arbeit von Wislicenus, um den uns interessirenden Kohlenwasserstoff in grösserer Menge und in möglichst reinem Zustande zu erhalten.

Den Anweisungen von Wislicenus folgend, stellten wir Methyläthyl-acetessigester dar, welcher nach der Spaltung das Keton

$$CH_3.CO.CH.CH_2.CH_3$$
$$\quad\quad CH_3$$

lieferte; dieses besass folgende Constanten:

Siedetemperatur 117.6—117.8° (corr.),

$d_{4^0}^{18^0} = 0.8145.$ $n_D^{18^0} = 1.4002.$ $R^2 = 28.78.$

Ber. für $C_6H_{12}O$: $R^2 = 29.80.$

[1]) Ann. d. Chem. 219, 312.

Das Keton wurde mit Natrium in wässrig-ätherischer Lösung reducirt. Der erhaltene Alkohol wies folgende Eigenschaften auf:

Siedetemperatur 134° (corr.).

$$d_{4^0}^{18^0} = 0.8037. \quad n_D^{18^0} = 1.4205. \quad R^2 = 31.11.$$

Ber. für $C_8H_{14}O$: $R^2 = 31.15$.

Seine Constitution ist: $CH_3.CH(OH).CH(CH_3).C_2H_5$.

Der Alkohol wurde in das Jodid durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure übergeführt. Wislicenus gelang es nicht, das Jodid in reinem Zustande zu erhalten, und er verwendete es deshalb undestillirt für die Reaction. Wir destillirten das Jodid bei dem Drucke von 65 mm. Unter diesen Bedingungen siedet es fast ohne Zersetzung bei 83°. Sein spec. Gewicht ist $d_{4^0}^{18.5^0} = 1.4506$. Das Jodid wurde in den Kohlenwasserstoff mit Hülfe von Zink-Palladium[1]) übergeführt. Nach der Fractionirung des Kohlenwasserstoffes wurde die Hälfte des Haupttheiles, dessen Sdp. 62—66° war, mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt. Es wurde ein Kohlenwasserstoff mit der Siedetemperatur 62—64° erhalten (B = 746 mm).

$$d_{4^0}^{18^0} = 0.6626. \quad n_D^{18^0} = 1.3769. \quad R^2 = 29.80.$$

Ber. für C_6H_{14}: $R^2 = 29.72$.

[Bei Wislicenus hatte der Kohlenwasserstoff nach Bearbeitung mit starker Schwefelsäure eine Siedetemperatur von 62—64° und $d_{4^0}^{20.5^0} = 0.6765$.]

Die andere Hälfte (8 g) derselben Fraction wurde mit 1-procentiger Permanganatlösung in der Kälte geschüttelt. Die Menge des Permanganats war so berechnet, dass die Hälfte des Kohlenwasserstoffes oxydirt werden konnte. Der übrig gebliebene Kohlenwasserstoff hatte nach dem Erhitzen über Natrium in zugeschmolzener Röhre dieselbe Siedetemperatur wie nach der Bearbeitung mit Schwefelsäure. Sdp. 62—64°.

$$d_{4^0}^{20^0} = 0.6680. \quad n_D^{20^0} = 1.3800. \quad R^2 = 29.79.$$

Ber. für C_6H_{14}: $R^2 = 29.72$.

0.1385 g Sbst.: 0.4253 g CO_2, 0.2007 g H_2O.

C_6H_{14}. Ber. C 83.72, H 16.28.

Gef. » 83.80, » 16.10.

Wir hatten also den Kohlenwasserstoff von Wislicenus in vollkommen reinem Zustande vor uns. Durch den Vergleich seiner Constanten mit den Eigenschaften unseres 3-Methylpentans überzeugten wir uns, dass die beiden Kohlenwasserstoffe vollständig identisch sind

[1]) Zelinsky, diese Berichte 31, 3203 [1898].

und der Hexanreihe angehören. Dieser Kohlenwasserstoff unterliegt der Oxydation mit 1-procentiger Permanganatlösung in der Kälte ebenso leicht wie der von uns oben beschriebene. Die Menge des Oxydationsmittels war so berechnet, dass $^2/_3$ Mol. Permanganat auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff kamen. Die Oxydation begann sofort. Nach ungefähr zwei Stunden war die Lösung vollkommen farblos. Von 4 g des in Oxydation genommenen Kohlenwasserstoffes wurde nach der Destillation mit Wasserdampf nur 0.1 g zurückgewonnen.

Die ungesättigte Natur der Kohlenstoffverbindungen wird in letzter Zeit immer öfter und öfter durch ihr Verhalten zu Permanganat geprüft; wenn alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe leicht und schnell der Oxydation unter dem Einflusse von Permanganat unterliegen, so ist das immerhin noch kein Beweis für den ungesättigten Charakter von Kohlenwasserstoffen überhaupt. In dem von uns untersuchten Beispiele wurde ein notorisch gesättigter Kohlenwasserstoff schnell vom Permanganat oxydirt; solch ein Verhalten zu dem genannten Oxydationsmittel ist selbstverständlich nur einigen gesättigten Kohlenwasserstoffen von der Formel C_nH_{2n+2} eigen. Normales Hexan verändert sich nicht unter dem Einflusse von Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur, während sein Isomeres — das Methyldiäthylmethan — leicht oxydirt wird. Somit kann die Permanganatprobe nicht immer als Kriterium zur Bestimmung der ungesättigten Natur von Kohlenwasserstoffen dienen.

Wenn man sich zu unseren Trimetbyltrimethylenen wendet, so sieht man, dass sie sich vergleichsweise passiv gegen Permanganat verhalten, dies aber weist schon ohne Zweifel auf den gesättigten Charakter der Substanz hin.

Die Bestimmung der Molekularrefraction ($R^2 = 28.81$ für das eine und $R^2 = 28.87$ für das andere Trimethyltrimethylen) liefert einen bedeutenden Ueberschuss gegenüber der erwarteten theoretischen Zahl (R^2 für C_6H_{12} berechnet $= 27.63$). Dies Increment ist $= 1, 2$, jedoch nicht so gross wie für eine Aethylenbindung (1.707).

Gegen Brom sind unsere Kohlenwasserstoffe sehr reactionsfähig: jeder Tropfen trocknen Broms reagirt zischend mit ihnen, wobei Entwickelung von Bromwasserstoff zu bemerken ist. Das allgemeine Verhalten der Trimethyltrimethylene ist ebenso charakteristisch und eigenthümlich wie bei dem 1.1-Dimethyltrimethylen von Gustavson und Popper[1]). Man erhält den Eindruck, als wenn gleichzeitig mit der Substitution des Wasserstoffs im Trimethylen die »Spannung« in seinem Molekül grösser werde, und in dieser Hinsicht nähern sich die Derivate des Trimethylens allmählich den ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Aethylenbindung.

[1]) loc. cit.

441. Emil Fischer und Ernest Fourneau: Ueber einige Derivate des Glykocolls.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. August 1901.)

Der Gedanke, die aus den Proteïnstoffen durch Hydrolyse entstehenden Aminosäuren durch Anhydridbildung wieder zu grösseren Complexen zu vereinigen, ist schon seit längerer Zeit von verschiedenen Forschern experimentell behandelt worden. Wir erinnern nur an die Anhydride der Asparaginsäure von Schaal[1]), ihre Verwandlung einerseits in den colloidalen Polyasparaginharnstoff von Grimaux[2]), andererseits in die Polyaspartsäuren von H. Schiff[3]), ferner an die Versuche von Schützenberger[4]) über die Vereinigung verschiedener Aminosäuren (Leucine und Leuceïne) mit Harnstoff durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid, an die ähnlichen Beobachtungen Lilienfeld's[5]) über die Wirkung von Kaliumbisulfat, Formaldehyd und anderen Condensationsmitteln auf ein Gemisch von Aminosäureestern und endlich an die Angaben von Balbiano und Frasciatti[6]) über die Verwandlung des Glykocolls in ein hornartiges Anhydrid durch Erhitzen mit Glycerin. Aber alle von ihnen beschriebenen Producte sind amorphe, schwer charakterisirbare Substanzen, über deren Structur man ebensowenig wie über den Grad ihrer Verwandtschaft mit den natürlichen Proteïnstoffen etwas sagen kann.

Will man auf diesem schwierigen Gebiete zu sicheren Resultaten kommen, so wird man zuerst eine Methode finden müssen, welche es gestattet, successive und mit definirbaren Zwischenstufen die Moleküle verschiedener Aminosäuren anhydridartig aneinander zu reihen.

Von diesem Gesichtspunkt dürften die folgenden Beobachtungen einiges Interesse beanspruchen, welche wir als einen solchen, zwar noch recht unvollkommenen Versuch der systematischen Verkettung von Aminosäuren betrachten.

Bekanntlich lassen sich die α-Aminosäuren in krystallisirende dimolekulare Anhydride verwandeln, welche man jetzt gewöhnlich Diacipiperazine nennt und von denen das sogenannte Leucinimid der älteste Repräsentant ist. Wie der Eine von uns kürzlich[7]) gezeigt hat, werden diese Producte am leichtesten aus den Estern der Amino-

[1]) Ann. d. Chem. 157, 24 [1871]. [2]) Bull. soc. chim. 38, 64 [1882].

[3]) Ann. d. Chem. 303, 183 [1898] u. 307, 231 [1899].

[4]) Récherches sur la synthèse des matières albuminoides et protéiques. Compt. rend. 106, 1407 [1888] und Compt. rend. 112, 198 [1891].

[5]) Dubois' Archiv 1894, S. 883 u. 555.

[6]) Diese Berichte 33, 2323 [1900] u. 34, 1501 [1901].

[7]) Diese Berichte 34, 435 [1901].

säuren gewonnen. Das einfachste Glied der Reihe, das von Curtius und Goebel [1]) näher untersuchte Glycinanhydrid, bildet den Ausgangspunkt unserer Beobachtungen.

Wird dasselbe nämlich mit concentrirter Salzsäure kurze Zeit gekocht, so findet eine Aufspaltung des Piperazinringes statt, und es entsteht das Hydrochlorat einer Aminosäure von der Formel $C_4H_8N_2O_3$. Wir interpretiren den Vorgang auf folgende Art:

$$\begin{matrix} NH.CH_2.CO \\ | \\ CO.CH_2.NH \end{matrix} + H_2O = NH_2.CH_2.CO.NH.CH_2.COOH.$$

Die Verbindung ist mithin das erste Anhydrid des Glykocolls und würde also der Stammvater des längst bekannten Hippurylglycins [2]) sein. Da sie der Ausgangspunkt für mehrere complicirtere Körper ist, so scheint uns die Wahl eines kurzen Namens zweckmässig. Für die Ableitung eines solchen ist das Wort Glykocoll wenig geeignet. Wir greifen deshalb auf den ebenfalls gebräuchlichen Namen Glycin zurück, nennen das Radical $NH_2.CH_2.CO$. »Glycyl« und leiten davon für obige Verbindung den Namen Glycylglycin ab.

Ebenso leicht wie die freie Aminosäure lässt sich ihr Ester $NH_2.CH_2.CO.NH.CH_2.CO_2C_2H_5$ aus dem Glycinanhydrid durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure bereiten.

Sowohl die Säure wie ihr Ester haben starke Neigung, in das Glycinanhydrid zurückzugehen. Ferner sind sie durch grosse Reactionsfähigkeit der NH_2-Gruppe ausgezeichnet. So haben wir durch Einwirkung von Phenylisocyanat in alkalischer Lösung aus beiden die Verbindung $C_6H_5.NH.CO.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.COOH$ erhalten. Ebenso leicht liess sich der Ester bei Gegenwart von Soda mit Chlorkohlensäureester combiniren, wobei die Verbindung $C_2H_5O.CO.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.COOC_2H_5$ entsteht, welche wir Carbäthoxyglycylglycinester nennen. Wird Letztere mit Ammoniak behandelt, so resultirt ein Körper $C_7H_{13}N_3O_4$, der wahrscheinlich die Structur $NH_2.CO.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.CO_2C_2H_5$ hat und deshalb Carbamidoglycylglycinester genannt werden soll. Er giebt ähnlich dem Biuret mit Natronlauge und Kupfersalzen eine schöne rothviolette Färbung und erinnert dadurch an eine von Curtius und Goebel unter dem Namen »Biuretbase« beschriebene Verbindung.

Wir werden versuchen, auf ähnliche Art noch längere Ketten aus Glykocoll und Harnstoffresten zusammenzusetzen und auch andere Aminosäuren für diese Combination zu verwenden.

Aehnlich dem Glycinanhydrid kann auch das Alaninanhydrid durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure in ein neues Product verwandelt

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 37, 173 [1888].
[2]) Curtius, Journ. für prakt. Chem. [2] 26, 175 [1882].

werden, welches aller Wahrscheinlichkeit nach das Analogon des Glycylglycinesters ist, und wir hoffen, auf die gleiche Art aus der Mehrzahl der α-Aminosäuren ähnliche Producte gewinnen zu können.

Glycinanhydrid (Diacipiperazin).

Die Nothwendigkeit, grössere Mengen des Anhydrids darzustellen, hat uns veranlasst, das Verfahren von Curtius und Goebel, welche entweder den Glycinester in der 4-fachen Menge Wasser lösen oder das Hydrochlorat in wässriger Lösung mit Silberoxyd versetzen, etwas abzuändern. Wir bevorzugen die Anwendung des freien Esters, welcher aus dem Hydrochlorat durch Alkali leicht zu gewinnen ist [1]).

100 g Glycinester werden unter Abkühlen mit 60 g Wasser versetzt und das Gemisch bei Zimmertemperatur 1—2 Tage aufbewahrt. Dabei fällt das Anhydrid als schön krystallisirte Masse aus. Es wird abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt ungefähr 37 g oder 67 pCt. der Theorie.

Das Anhydrid ist eine so schwache Base, dass seine Salze schon durch Wasser oder Alkohol zerlegt werden. Löst man es z. B. in wenig kalter rauchender Salzsäure und fügt dann Alkohol hinzu, so wird das Anhydrid selbst ausgefällt. Curtius und Goebel haben allerdings ein Chloroplatinat dargestellt und analysirt, aber auch dieses Salz wird, wie wir beobachteten, schon durch Wasser zerlegt. Dieselben Forscher glaubten auch, ein beständiges Hydrochlorat durch Kochen mit starker Salzsäure erhalten zu haben, von dem sie allerdings keine Analyse angaben. Wir haben aber gefunden, dass dieses gegen Wasser beständige Salz kein Derivat des Glycinanhydrids, sondern das Hydrochlorat des Glycylglycins ist.

Glycylglycin, $NH_2.CH_2.CO.NH.CH_2.COOH$.

Das Glycinanhydrid löst sich in kalter Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 und lässt sich aus dieser Lösung sowohl durch Fällen mit Alkohol wie auch durch rasches Verdunsten im Vacuum unverändert zurückgewinnen. Bleibt aber die salzsaure Lösung mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen, so fällt das Hydrochlorat des Glycylglycins in häufig centimetergrossen Krystallen aus. Ungleich rascher erfolgt die Umwandlung beim Erhitzen.

Für die Darstellung des Glycylglycins wird deshalb das fein gepulverte Glycinanhydrid mit der sechsfachen Gewichtsmenge rauchender Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) schnell bis zum Sieden erhitzt und etwa eine Minute im Sieden erhalten, wobei völlige Lösung erfolgen muss.

[1]) E. Fischer, diese Berichte 34, 436 [1901]. Bei Verarbeitung grösserer Mengen beträgt die Ausbeute etwa 80 pCt. der Theorie.

Beim raschen Abkühlen scheidet sich alsbald das Hydrochlorat des Glycylglycins als dicker Brei von feinen Nadeln aus. Die Mutterlauge wird abermals eine Minute gekocht und giebt dann beim Abkühlen eine zweite Krystallisation. Die Ausbeute betrug meist 88 pCt. der Theorie.

Wie der Versuch zeigt, ist das Salz in starker Salzsäure recht schwer löslich, dagegen wird es recht leicht von reinem Wasser aufgenommen. In Alkohol ist es selbst beim Erwärmen ziemlich schwer löslich. Zur Analyse war es aus heissem, 95-procentigem Alkohol umkrystallisirt und bei 70° getrocknet. Die Werthe passen am besten auf die Formel des neutralen salzsauren Glycylglycins + 1 Molekül Wasser.

0.2004 g Sbst.: 0.1901 g CO_2, 0.1081 g H_2O. — 0.2093 g Sbst.: 27.7 ccm N (20°, 746 mm). — 0.2190 g Sbst.: 0.1686 g AgCl.

$C_4H_8O_3N_2$, HCl + H_2O. Ber. C 25.73, H 5.90, N 15.01, Cl 19.03.
Gef. » 25.86, » 5.99, » 14.85, » 19.09.

Die Bestimmung des Krystallwassers, welches zwar bei 110° schon entweicht, aber selbst nach 5-stündigem Erhitzen auf diese Temperatur noch nicht vollständig ausgetrieben war, ist nicht endgültig durchgeführt.

Die Ueberführung des Salzes in die freie Aminosäure kann durch die berechnete Menge Alkali in concentrirter, wässriger Lösung geschehen, aber besser wird die Ausbeute bei Anwendung von Silberoxyd. Man löst zu dem Zwecke 1 Theil des Salzes in 25 Theilen kaltem Wasser, fügt 0.8 Theile fein gepulvertes Silberoxyd (wenig mehr als die berechnete Menge) hinzu, schüttelt kräftig, bis alles Chlor gefällt ist, filtrirt und zieht das Chlorsilber noch mit lauwarmem Wasser aus. Die vereinigten wässrigen Filtrate werden mit Schwefelwasserstoff vom Silber befreit, auf dem Wasserbade auf ungefähr $^1/_5$ Volumen eingedampft und in der Hitze mit Alkohol bis zur Trübung versetzt. Beim Abkühlen scheidet sich das Glycylglycin in perlmutterglänzenden Blättchen ab, welche für die Analyse abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und bei 100° getrocknet wurden.

0.1849 g Sbst.: 0.2478 g CO_2, 0.1012 g H_2O. — 0.1164 g Sbst.: 21.0 ccm N (15°, 772 mm).

$C_4H_8O_3N_2$. Ber. C 36.36, H 6.06, N 21.21.
Gef. » 36.55, » 6.08, » 21.45.

Beim raschen Erhitzen im Capillarrohr zersetzt sich die Substanz, ohne zu schmelzen, zwischen 215° und 220°, nachdem sie sich schon vorher dunkel gefärbt hat.

Sie löst sich in heissem Wasser leicht, in kaltem erheblich schwerer, aber doch merklich mehr als das Glycinanhydrid. In Alkohol ist sie sehr schwer, in Aether garnicht löslich. Mit Salzsäure

bildet sie das ursprüngliche Hydrochlorat. Die Aminosäure löst gefälltes Kupferoxyd in wässriger Suspension beim Erwärmen sofort und bildet eine tiefblaue Flüssigkeit. Beim Eindampfen scheidet sich das Kupfersalz als tiefblaue, aus kleinen Prismen bestehende Krystallmasse ab, welche selbst in kaltem Wasser leicht löslich ist. An diesem Verhalten gegen Kupferoxyd kann das Glycylglycin leicht von dem Glycinanhydrid unterschieden werden. Denn kocht man die wässrige Lösung des Letzteren mit gefälltem Kupferoxyd etwa ½ Minute, so ist das Filtrat kaum gefärbt.

Glycylglycinester, $NH_2.CH_2.CO.NH.CH_2.CO_2C_2H_5$.

Suspendirt man 10 g sehr fein gepulvertes Glycinanhydrid in 270 ccm absolutem Alkohol, sättigt unter Kühlung mit Salzsäuregas und erwärmt dann rasch auf dem Wasserbade zum Sieden, so findet beim häufigen Umschütteln bald klare Lösung statt. Man kühlt jetzt sofort ab, wobei alsbald die Krystallisation des salzsauren Glycylglycinesters in feinen, glänzenden Nadeln beginnt. Nach einstündigem Stehen bei 0° wird die Krystallmasse abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen und über Natronkalk getrocknet. Die Ausbeute beträgt unter den angegebenen Bedingungen etwa 80 pCt. der Theorie. Wird dagegen das Kochen mit der salzsauren Lösung länger als nöthig fortgesetzt, so treten Verluste durch weitere Aufspaltung des Glycylglycinesters ein, und beim langen Kochen entstehen so grosse Mengen Glykocollester, dass sein Hydrochlorat beim Erkalten mit ausfällt.

Der salzsaure Glycylglycinester schmilzt beim raschen Erhitzen im Capillarrohr gegen 182° (corr.) unter Zersetzung. Er ist in Wasser leicht, in kochendem Alkohol ziemlich leicht und in kaltem Alkohol recht schwer löslich. Für die Analyse war er aus heissem Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

0.1307 g Sbst.: 0.1747 g CO_2, 0.0776 g H_2O. — 0.1987 g Sbst.: 24.4 ccm N (13.5°, 760 mm).

$C_6H_{12}O_3N_2$, HCl. Ber. C 36.64, H 6.61, N 14.24.
Gef. » 36.45, » 6.60, » 14.51.

Dasselbe Salz entsteht aus dem Glycylglycin beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure.

Zur Darstellung des freien Esters werden 14 g des gepulverten Hydrochlorats mit 10 ccm Wasser und 30 ccm Chloroform übergossen und zu dem stark gekühlten Gemisch allmählich unter heftigem Schütteln 7 ccm Natronlauge (2.8 g Natriumhydroxyd enthaltend) zugegeben. Schliesslich fügt man einen Ueberschuss von trocknem Kaliumcarbonat hinzu, um den Ester möglichst auszusalzen und gleichzeitig das Chloroform von den suspendirten Wassertheilchen zu scheiden. Die Chloroformlösung wird abgegossen und der Rückstand noch dreimal mit der gleichen Menge ausgelaugt. Die vereinigten Chloroformaus-

züge werden mit Natriumsulfat getrocknet, auf etwa 15 ccm eingedampft und mit etwa 80 ccm Petroläther versetzt. Dabei scheidet sich der Glycylglycinester in feinen Nadeln ab, welche durch abermaliges Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Petroläther leicht zu reinigen sind. Die Ausbeute betrug 9 g oder 78 pCt. der Theorie. Der Verlust ist hier wie in ähnlichen Fällen durch die grosse Löslichkeit und Unbeständigkeit des Esters bedingt.

Für die Analyse war das Präparat mit Aether gewaschen und im Vacuum über Aetzkali getrocknet.

0.2860 g Sbst.: 0.4704 g CO_2, 0.1860 g H_2O. — 0.2015 g Sbst.: 30.6 ccm N (14°, 754 mm).

$C_6H_{12}O_3N_2$. Ber. C 45.00, H 7.5, N 17.50.
Gef. » 44.86, » 7.2, » 17.72.

Der Ester schmilzt bei 88—89° (corr.). Er löst sich sehr leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaction. In Chloroform und Alkohol ist er ebenfalls sehr leicht, in Aceton etwas schwerer und in Aether recht schwer löslich.

Der Ester ist ausgezeichnet durch die Neigung, sich durch Alkoholabspaltung in Glycinanhydrid zurückzuverwandeln. Das tritt z. B. ein, wenn die wässrige Lösung bei Zimmertemperatur aufbewahrt wird. Schon nach $^1/_2$ Stunde ist der grössere Theil des Esters zersetzt, und wenn die Lösung nicht zu verdünnt war, hat sich eine reichliche Menge Glycinanhydrid abgeschieden.

Noch leichter wird der Ester durch alkoholisches Ammoniak zerlegt. Löst man 0.5 g Ester in 5 ccm Alkohol, der bei 0° mit Ammoniak gesättigt ist, so beginnt nach wenigen Augenblicken schon die Krystallisation des Glycinanhydrids, welches bald die Flüssigkeit breiartig erfüllt. Seine Menge entsprach ungefähr 90 pCt. der Theorie, und die Reinheit des Productes wurde durch eine Stickstoffbestimmung controllirt.

Ber. N 24.56. Gef. N 24.37.

Aehnlich dem Ammoniak wirkt Natriumäthylat in alkoholischer Lösung auf den Glycylglycinester.

Auch durch blosses Erhitzen lässt sich die Verwandlung in Glycinanhydrid herbeiführen. Erwärmt man den geschmolzenen Ester rasch auf höhere Temperatur, so beginnt gegen 190° eine Gasentwickelung, und es bildet sich ein weisses, krystallinisches Product, welches, neben viel Glycinanhydrid, auch in kleiner Menge einen Körper enthält, welcher mit Alkali und Kupfersalzen die Biuretfärbung giebt und wahrscheinlich mit der »Biuretbase« von Curtius und Goebel identisch ist.

Selbst beim Aufbewahren im trocknen Zustande verändert sich der Ester schon verhältnissmässig rasch, was man leicht durch die Löslichkeit in Chloroform oder Alkohol verfolgen kann. So war ein

Präparat, welches 10 Tage bei etwa 25° gestanden hatte, in Chloroform ganz unlöslich geworden, gab dann mit Alkali und Kupfersalzen die Biuretfärbung, bestand aber zum grössten Theil aus Glycinanhydrid, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht gereinigt werden konnte.

Die grosse Empfindlichkeit des Esters wird durch Substitution in der Aminogruppe beseitigt, denn die folgenden Derivate sind relativ recht beständige Producte.

Phenylcyanat-Glycylglycin, $C_6H_5.NH.CO.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.COOH$.

Löst man 0.80 g Glycylglycinester in 2 ccm Wasser und 5 ccm Normalnatronlauge, welche auf 0° abgekühlt sind, fügt dann auf einmal 0.6 g Phenylisocyanat zu und schüttelt heftig, so scheidet sich nach wenigen Secunden das Natriumsalz des Phenylcyanatglycylglycins als dichter Krystallbrei ab. Gleichzeitig mit der Anlagerung des Phenylisocyanats findet also auch eine Verseifung des Esters statt. Wird der Krystallbrei wieder durch Erwärmen unter Zusatz von etwas Wasser gelöst und die filtrirte Flüssigkeit mit verdünnter Essigsäure angesäuert, so scheidet sich das Phenylcyanatglycylglycin in feinen Nadeln ab, deren Menge mehr als 90 pCt. der Theorie beträgt. Aus wenig kochendem Wasser umkrystallisirt, bildet es feine seidenglänzende Nadeln, welche für die Analyse bei 90° getrocknet wurden.

0.1827 g Sbst.: 0.3525 g CO_2, 0.0861 g H_2O. — 0.1906 g Sbst.: 25.8 ccm N (15° 768 mm).

$C_{11}H_{13}O_4N_3$. Ber. C 52.59, H 5.13, N 16.73.
Gef. » 52.51, » 5.23, » 16.03.

Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung gegen 175° (corr.). Sie löst sich in heissem Alkohol ziemlich leicht, dagegen äusserst schwer in Aether. In verdünnter Natronlauge ist sie ziemlich leicht löslich, concentrirte Lauge fällt aber das Natriumsalz. Die alkalische Lösung giebt nicht die Biuretreaction.

Für die Darstellung der Verbindung kann man statt des Glycylglycinesters auch sein Hydrochlorat benutzen, nur muss dann die Menge des Alkalis doppelt so gross genommen werden. Da die Ausbeute auch hier fast theoretisch ist, so wird man diesen Weg für die praktische Darstellung vorziehen.

Durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure wird die Verbindung leicht verestert. Erhitzt man 6 g derselben mit 18 g absolutem Alkohol und 2 g concentrirter Schwefelsäure ½ Std. zum Sieden, so scheidet sich ein Theil des Esters schon in der Hitze krystallinisch aus. Eine weitere Menge erhält man durch Verdampfen des Alkohols im Vacuum und Verdünnen mit Wasser. Die Ausbeute betrug 55 pCt. der Theorie.

Der Ester wurde durch Umkrystallisiren aus der 20-fachen Menge heissen Wassers gereinigt und für die Analyse bei 100° getrocknet.

0.3024 g Sbst: 0.6182 g CO_2, 0.1668 g H_2O. — 0.2080 g Sbst.: 26.9 ccm N (15°, 752 mm).

$C_{13}H_{17}O_4N_3$. Ber. C 55.91, H 6.09, N 15.05.
Gef. » 55.75, » 6.12, » 15.00.

Schmp. 165—166°. In heissem Alkohol leicht, in kochendem Chloroform oder Toluol schwer und in Aether sehr schwer löslich.

Carbäthoxyl-Glycylglycinester, $C_2H_5O_2C.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.CO_2C_2H_5$.

5 g Glycylglycinester wurden in 20 g Wasser von Zimmertemperatur durch Schütteln rasch gelöst, nach dem Abkühlen in Eiswasser mit 4.25 g Chlorkohlensäureester (1¼ Mol.) versetzt und dann unter fortwährendem, kräftigem Schütteln 2.3 g Natriumcarbonat, welches zuvor in 20 ccm warmem Wasser gelöst und dann abgekühlt ist, in drei Portionen zugefügt. Die Menge des Natriumcarbonats reicht gerade aus, um alles Halogen des Chlorkohlensäureesters zu binden. Während der Operation fällt der Carbäthoxyglycylglycinester als dicker Krystallbrei aus, welcher abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wird. Die Mutterlauge wird zur Gewinnung des in Lösung gebliebenen Theiles mit Chloroform ausgeschüttelt. Zur Reinigung löst man das Product in etwa 11 Theilen heissem Essigester und fällt mit Petroläther. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 80 pCt. der Theorie.

An Stelle des Glycylglycinesters kann auch sein Hydrochlorat als Ausgangsmaterial dienen.

Man löst dann 6.12 g des Salzes, welche den obigen 5 g Ester entsprechen, in 17 ccm Wasser, giebt unter guter Kühlung erst zur Neutralisation der Salzsäure 3.1 ccm 10-fach-normaler Natronlauge zu und verfährt dann wie oben. Da die Ausbeute ebenso gut ist und die Isolirung des Glycylglycinesters überflüssig wird, so ist dieses letztere Verfahren praktisch vorzuziehen.

Für die Analyse diente ein im Vacuum über Schwefelsäure getrocknetes Präparat.

0.1927 g Sbst.: 0.3269 g CO_2; 0.1212 g H_2O. — 0.1653 g Sbst.: 17.6 ccm N (24°, 768 mm).

$C_9H_{16}O_5N_2$. Ber. C 46.55, H 6.89, N 12.07.
Gef. » 46.26, » 6.99, » 12.08.

Die Verbindung ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten bei genügender Concentration in farblosen, häufig zu Büscheln vereinigten Spiessen ab. Da sie aber in kaltem Wasser noch in beträchtlicher Menge löslich ist, so bringt jede solche Krystallisation erhebliche Verluste. Von heissem Alkohol,

Aceton und Benzol wird sie ebenfalls leicht und dann successive immer schwerer von Essigester, Aether und Petroläther aufgenommen. Aus heissem Essigester krystallisirt sie in flachen Prismen oder Spiessen. Schmp. 87° (corr.). Mit Alkali und Kupfersalzen giebt sie nicht die Biuretfärbung.

Carbamido-Glycylglycinester, $NH_2.CO.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.CO_2C_2H_5$(?).

Die Bildung des Körpers geht besonders glatt von Statten, wenn der vorbergehende Ester der Wirkung des flüssigen Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur unterliegt. Die Operation wurde im Einschmelzrohr ausgeführt, und die Menge des Ammoniaks war etwa 4 Mal so gross als die des Esters. Dieser löst sich vollkommen farblos, und nach 24-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist die Reaction beendet. Man lässt nach Oeffnen der Capillare das Ammoniak verdunsten und krystallisirt den festen Rückstand aus heissem Alkohol. Die Ausbeute betrug 88 pCt. der Theorie.

Statt des reinen Ammoniaks lässt sich auch seine alkoholische Lösung verwenden. Nur ist dann höhere Temperatur nöthig.

Bei 4—5-stündigem Erhitzen des Carbäthoxylglycylglycinesters mit der 20-fachen Menge bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak auf 100° betrug die Ausbeute an reinem Product 75 pCt. der Theorie. Für die Analyse war das aus Alkohol umkrystallisirte Präparat im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2003 g Sbst.: 0.3038 g CO_2, 0.1137 g H_2O. — 0.1905 g Sbst.: 35.8 ccm N (26°, 751 mm).

$C_7H_{13}O_4N_3$. Ber. C 41.38, H 6.40, N 20.69.
Gef. » 41.37, » 6.35, » 20.85.

Die Verbindung schmilzt beim raschen Erhitzen im Capillarrohr gegen 183° (corr.) unter Zersetzung. Sie löst sich in heissem Wasser und Alkohol sehr leicht und krystallisirt aus Beiden beim Abkühlen leicht in feinen, meist sechs-eckigen Blättchen, welche sich fettig anfühlen. In Chloroform, Benzol und Aether schwer löslich.

Die wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Natronlauge und wenig Kupfersalz eine schön rothviolette Färbung, welche derjenigen des Biurets sehr ähnlich ist[1]). Sie reducirt ferner eine alkalisch-ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen unter Spiegelbildung.

Die oben angeführte Structurformel ist zwar nach unserer Meinung wahrscheinlicher als die andere Möglichkeit:

$$CO_2C_2H_5.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.CO.NH_2,$$

[1]) Bezüglich der Biuretreaction verschiedener Amide und Harnstoffderivate vergleiche man die ausführlichen Beobachtungen von H. Schiff, Ann. d. Chem. 299, 236.

aber sie bedarf doch noch der experimentellen Begründung. Durch Alkali in kalter, verdünnter, wässriger Lösung wird der Ester in eine krystallisirende Säure verwandelt, welche in kaltem Wasser schwer löslich ist, gegen 180° unter Zersetzung schmilzt, Carbonate leicht zersetzt und nicht mehr die Biuretfärbung zeigt.

Schwieriger als Ammoniak wirken die Ester der Aminosäuren auf den Carbäthoxylglycylglycinester ein, aber durch längeres Erhitzen des Letzteren mit Leucinester auf 130° ist uns doch die Vereinigung gelungen. Unter Alkoholaustritt entsteht ein Product vom Schmp. 109—110° und der Zusammensetzung $C_{15}H_{27}O_6N_3$, welches ebenfalls die Biuretreaction zeigt. Die ausführliche Beschreibung bleibt einer späteren Mittheilung vorbehalten.

Das Gleiche gilt für den Körper, welcher beim Erwärmen des Alaninanhydrids mit alkoholischer Salzsäure entsteht und zweifelsohne das Analogon des Glycylglycinesters ist.

Schliesslich sagen wir Hrn. Dr. O. Wolfes für die freundliche Hülfe bei obigen Versuchen besten Dank.

442. N. Zelinsky: Ueber eine Synthese der cyclischen tertiären Alkohole mit Hülfe von Magnesiumhalogenalkylen.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem Laboratorium für organische und analytische Chemie an der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 13. August 1901.)

Bis zur letzten Zeit fanden magnesium-organische Verbindungen für synthetische Reactionen fast gar keine Anwendung, obschon sie sich durch grosse Reactionsfähigkeit auszeichnen. Das Unbequeme bei den Arbeiten mit Magnesiumalkylen besteht darin, dass sie weder flüchtig, noch in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich sind. Dass Magnesiumalkyle den Verlauf von Reactionen in derselben Richtung wie Zinkalkyle bedingen können, ist aus der Arbeit von Fleck[1]), welche im Laboratorium des verewigten Lothar Meyer ausgeführt wurde, zu ersehen; er hat die Bildung von Trimethylcarbinol bei der Reaction des Magnesiummethyls auf Acetylchlorid nachgewiesen. Jedoch folgt aus den Untersuchungen von Fleck, dass freie Magnesiumalkyle in der Kohlenstoffchemie schwerlich denselben Werth, welchen die historisch so wichtigen zinkorganischen Verbindungen behalten haben, gewinnen werden.

[1]) Ann. d. Chem. 276, 134.

Unlängst erhielt Barbier[1]) Dimethylheptenol und benutzte dabei, anstatt des gewöhnlich in der Reaction von Saytzew gebrauchten Zinks, Magnesium. Es ergab sich, dass keine Nothwendigkeit vorliegt, erst freies Magnesiummethyl darzustellen, sondern dass man mit Methyljodid auf die Aetherlösung von Methylheptenon in Gegenwart von Magnesium einwirken kann. Wie im vergangenen, so beweist Grignard[2]) auch in diesem Jahre in einer Reihe von Abhandlungen, dass Magnesium- und Alkyl-Jodid resp. -Bromid in Gegenwart von trocknem Aether sehr leicht reagiren und Verbindungen von der allgemeinen Formel R.Mg.Br(J), die sich im Aether auflösen, bilden. Die ätherischen Auflösungen reagiren sehr gut auf Ketone, Aldehyde, Acetylchlorid, Ameisensäure- und Essigsäure-Ester, indem diese in die entsprechenden Alkohole umgewandelt werden. Blaise[3]) giebt an, dass Aether in diesem Falle nicht nur als einfaches Lösungsmittel auftritt, sondern an der Reaction des Aethyljodids auf Magnesium, wobei die Verbindung von der Formel: $C_2H_5.Mg.J.(C_2H_5.O.C_2H_5)$ sich bildet, unmittelbar theilnimmt. Dass in den Reactionen mit Ketonen nicht Magnesiumalkyljodid, sondern dessen Verbindung mit Aether theilnimmt, wurde von Grignard für die Reaction von Magnesium und Methyljodid in Gegenwart von Aether auf Aceton bewiesen; er isolirte die Verbindung $C_4H_8O.MgJ.(C_2H_5)_2O$, die gut krystallisirt, jedoch nicht näher untersucht worden ist. Die Reaction von Grignard erregte grosses Interesse für magnesium-organische Verbindungen und rief eine ganze Reihe von Arbeiten anderer französischer Forscher: Béhal[4]), Masson[5]), Valeur[6]), Moureu[7]) hervor; dieser Letztere studirte die Einwirkung von Magnesiumäthyljodid auf Nitroäthan und Amylnitrit und erhielt Diäthylhydroxylamin.

Somit erschienen in kurzer Zeit ziemlich viele Arbeiten über die Anwendung von magnesium-organischen Verbindungen für synthetische Zwecke; diese Arbeiten haben nachgewiesen, dass anstatt Zink in vielen Fällen Magnesium gebraucht werden kann, sowie dass mit Hülfe der Magnesiumalkyljodide die Reactionen schneller verlaufen und zu viel besseren Ausbeuten führen.

Schon lange Zeit[8]) mich mit dem Studium synthetischer Polymethylenkohlenwasserstoffe beschäftigend, suchte ich noch irgend eine bequeme Reaction, die den Uebergang von einem bestimmten Kohlenstoffringe zu seinen Derivaten mit einer grösseren Anzahl von Kohlen-

[1]) Compt. rend. 128, 110.
[2]) ibidem 130, 1322; 132, 336, 558, 560. [3]) ibidem 132, 840.
[4]) ibidem 132, 480. [5]) ibidem 132, 483. [6]) ibidem 132, 833.
[7]) ibidem 132, 837.
[8]) Diese Berichte 28, 780, 1022, 1341, 2943 [1895]; 29, 214, 403, 729 [1896]; 30, 387, 1532, 1541 [1897]; 31, 3203, 3206 [1898].

stoffatomen ermöglichte. Eine solche Reaction ist von mir gefunden worden[1]). Es ergab sich, dass alle Polymethylene von gesättigt-cyclischem Charakter mit der allgemeinen Formel C_nH_{2n} die deutlich ausgeprägte Fähigkeit besitzen, mit Säure-Bromanhydriden oder -Chloranhydriden in Gegenwart von Aluminium-Bromid resp. -Chlorid zu reagiren; als Resultat dieser Reaction entstehen Ketone, ebenso wie dies von Friedel und Crafts für die aromatischen Kohlenwasserstoffe bewiesen ist. Ausführliche Daten über die von mir entdeckte Reaction werde ich mir erlauben, in nicht zu ferner Zukunft mitzutheilen.

Eine andere Reaction, die zu complicirteren Polymethylenderivaten führen würde, könnte in der Umwandlung ihrer Ketone in tertiäre Alkohole bestehen. Jedoch zeigten meine Versuche, dass die bekannte Reaction von Saytzew — Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Alkyljodid und Keton unter gewöhnlichen Bedingungen — bei ihrer Anwendung auf cyclische Ketone keine gute Ausbeuten liefert, und deshalb war man genöthigt, eine andere Methode zu suchen und die Aufmerksamkeit auf die Reaction von Grignard zu richten.

Folgende Reihe cyclischer Ketone wurde in die entsprechenden tertiären Alkohole übergeführt, und diese dienten mir als Ausgangsmaterial für weitere Reactionen. Die Umwandlung der cyclischen Ketone erfolgt gemäss folgenden Gleichungen:

$$R.J + Mg = Mg\begin{matrix}J\\R\end{matrix}$$

$$(C_nH_{2n})CO + Mg\begin{matrix}J\\R\end{matrix} = (C_nH_{2n}).C\begin{matrix}O.MgJ\\R\end{matrix}$$

$$(C_nH_{2n})C\begin{matrix}O.MgJ\\R\end{matrix} + H_2O = (C_nH_{2n}).C\begin{matrix}OH\\R\end{matrix} + MgO + HJ.$$

Die Versuche wurden auf folgende Weise ausgeführt. Die theoretische Menge (1 At.-Gew.) Magnesium wurde mit einem Ueberschusse von trocknem Aether übergossen und die berechnete Menge Alkyljodid (1 Mol.-Gew.) eingetragen. Die Reaction beginnt sofort, und der Kolben, an einem Rückflusskühler angebracht, ist mit Wasser abzukühlen. Nachdem die Reaction zu Ende gekommen und fast alles Magnesium in Lösung übergeführt ist, wird durch einen Tropftrichter das Keton (1 Mol.-Gew.), gleichfalls in Aether aufgelöst, allmählich unter Abkühlung hinzugefügt, wobei jeder Tropfen der Ketonlösung sofort in Reaction mit dem Magnesiumalkyljodid tritt. Das Reactionsproduct bleibt entweder aufgelöst oder scheidet sich theilweise in Krystallen aus, was von dem Charakter des zur Reaction verwendeten Ketons, sowie von der Menge des angewandten Aethers abhängt. Die entstandene complexe Verbindung von Keton, Magnesiummethyljodid und Aether wird durch ein wenig, mit Schwefelsäure oder

[1]) Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 30, 340; 31, 402.

Essigsäure angesäuertes Wasser unter Abkühlung zersetzt. Der entstandene Alkohol bleibt in der Aetherlösung, welche gewaschen und mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet wird. Nach der Entfernung des Aethers wird destillirt. Die Ausbeuten sind in den meisten Fällen fast so gross wie die theoretischen. Diese Reaction verläuft so glatt und rasch, dass sie als sehr guter Vorlesungsversuch, der den Uebergang von Ketonen in Alkohole zeigt, dienen kann. Die unten beschriebenen tertiären Alkohole von cyclischer Structur stellen grösstentheils ölartige Substanzen dar, die sich durch einen angenehmen, erfrischenden, aromatischen Geruch auszeichnen.

1. Cyclohexanon (synthetisches), $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>CO$,

Sdp. 155.4° (corr.).

Es wurden in oben angegebener Weise 0.7 g Magnesium (in Bandform) und 4.5 g Methyljodid zusammengebracht und dann 2.9 g Cyclohexanon hinzugefügt. Hieraus wurden 2.2 g Alkohol, der bei 156—158° siedete, gewonnen.

Dieser Alkohol ist der Methyl-(1)-cyclohexanol,

$$H_2C<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}.$$

0.2312 g Sbst.: 0.6229 g CO_2, 0.2500 g H_2O.

$C_7H_{14}O$. Ber. C 73.68, H 12.28.
Gef. » 73.48, » 12.01.

Spec.-Gew. $d\frac{26^0}{4^0} = 0.9194$. $n_D^{26^0} = 1.4558$; $R^2 = 33.84$; ber. für $C_7H_{14}O$: $R^2 = 33.74$.

2. Methylcyclohexanon-(3) (aus Pulegon)[1]), $C_7H_{12}O$, auf Magnesiummethyljodid unter oben beschriebenen Bedingungen reagirend, liefert 90 pCt. der theoretischen Ausbeute an Alkohol, dessen Analyse folgendes Resultat hatte:

0.2039 g Sbst.: 0.5637 g CO_2, 0.2270 g H_2O.

$C_8H_{16}O$. Ber. C 75.00, H 12.50.
Gef. » 75.39, » 12.37.

Es liegt mithin das Dimethyl-(1.3)-cyclohexanol-(3), $CH_2<\begin{matrix}CH(CH_3).CH_2\\CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$, vor. Derselbe siedet bei 67—68° (B = 16 mm); $d\frac{23^0}{4^0} = 0.8983$. $n_D^{23^0} = 1.4523$. $R^2 = 38.49$.

Ber. für $C_8H_{16}O$: $R^2 = 38.35$.

[1]) Wallach, Ann. d. Chem. 289, 338. Zelinsky, diese Berichte 30, 1532 [1897].

Der erhaltene Alkohol besitzt ein sehr schwaches Drehungsvermögen: $\alpha = +0^{\circ}\ 10'$ (ungefähr) bei $l = 0.25$ dm.

Durch Erhitzen auf 100° mit einem Ueberschuss von concentrirter Bromwasserstoffsäure wurde er in das Bromid übergeführt, dessen Sdp. 70° (B = 16 mm) und $[\alpha]_D = +7.28^{\circ}$ war.

3. Dasselbe Methyl-(1)-cyclohexanon-(3), auf Magnesiumäthyljodid reagirend, giebt eine gute Ausbeute an Methyl-(1)-äthyl-(3)-cyclohexanol-(3), $CH_2<\begin{matrix}CH(CH_3).CH_2\\CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_2.CH_3.\\OH\end{matrix}$

0.1365 g Sbst.: 0.3799 g CO_2, 0.1545 g H_2O.

$C_9H_{18}O$. Ber. C 76.05, H 12.67.
Gef. » 75.90, » 12.57.

Sdp. 80—81° (B = 16 mm). $d\ \frac{26^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.8995$. $n_D^{26^{\circ}} = 1.4545$.

$R^2 = 42.78$. Ber. für $C_9H_{18}O$: $R^2 = 42.94$. $[\alpha]_D = +1.48^{\circ}$.

4. Dasselbe Methyl-(1)-cyclohexanon-(3) reagirt ebenso leicht in Gegenwart von trocknem Aether auf Magnesiumpropyljodid. Aus 16.8 g Keton wurden 9 g Methyl-(1)-propyn-(3)-cyclohexanol-(3), $CH_2<\begin{matrix}CH(CH_3).CH_2\\CH_2\text{ ----- }CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_3,\\OH\end{matrix}$ das bei 94—96°(B=18mm) siedet, erhalten. Unter gewöhnlichem Druck scheint es fast ohne Zersetzung bei 198—200° zu sieden.

0.1252 g Sbst.: 0.3539 g CO_2, 0.1458 g H_2O.

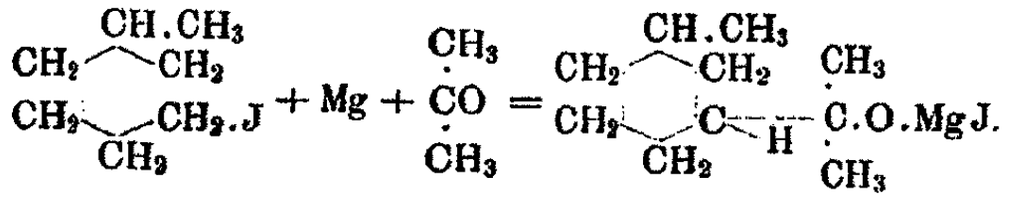
$C_{10}H_{20}O$. Ber. C 76.92, H 12.82.
Gef. » 77.09, » 12.94.

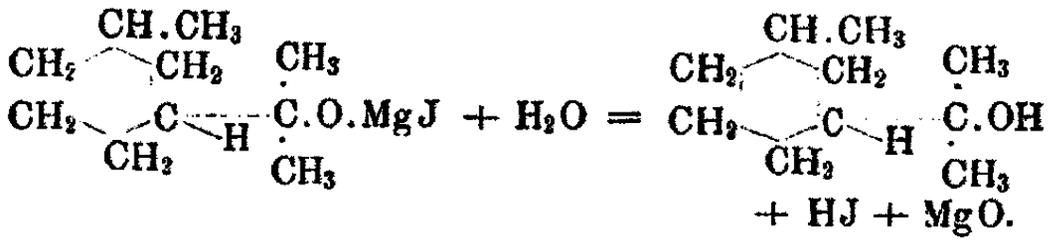
$d\ \frac{24^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.8903$. $n_D^{24^{\circ}} = 1.4566$. $R^2 = 47.69$.

Ber. für $C_{10}H_{20}O$: $R^2 = 47.55$.

Ein weniger befriedigendes Resultat erhält man, wenn man das Propyljodid durch Isopropyl-Bromid oder -Jodid ersetzt. Magnesiumisopropyl-Bromid resp. -Jodid, in Reaction mit Methyl-(1)-cyclohexanon-(3) tretend, bildet, ausser dem erwarteten Alkohol, noch hochsiedende Producte. Neben dem Alkohol vom Sdp. 81—83° (B = 14 mm) oder 186—188° (unter gewöhnlichem Druck) tritt noch eine Fraction vom Sdp. 152—153° (B = 14 mm) in vorwiegendem Maasse auf. Diese hochsiedende Fraction scheint ein complicirter Kohlenwasserstoff zu sein. Bei der Analyse des Alkohols wurden erhalten: 76.01 pCt. Kohlenwasserstoff und 12.43 pCt. Wasserstoff, während die Theorie für $C_{10}H_{20}O$ 76.92 pCt. Kohlenstoff und 12.82 pCt. Wasserstoff fordert. Bei Verwendung grösserer Mengen als uns zur Verfügung standen, darf man hoffen, diesen Alkohol in reinem Zustande zu gewinnen.

5. In der Absicht, die Isopropylgruppe in den Hexamethylenring einzuführen, versuchte ich unter Anderem folgende Reaction zu Stande zu bringen:





3.6 g Magnesium wurden mit trocknem Aether übergossen und 33.6 g Jodid (Sdp. 86—87° bei B = 16 mm) des Methyl-(1)-cyclohexanols-(3) hinzugefügt. Die Reaction verläuft rasch, und es ist nothwendig abzukühlen. Nachdem fast alles Magnesium sich aufgelöst hatte, wurde eine ätherische Acetonlösung in langsamem Strome hinein gegossen. Das Reactionsproduct wurde durch mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser zersetzt. Leider wurde der Alkohol nur in geringer Menge gewonnen, und es gelang vorläufig nicht, ihn in reinem Zustande auszuscheiden. Als Hauptproduct der Reaction erscheint ein Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{38}$ vom Sdp. 260°.

0.1309 g Sbst.: 0.4137 g CO_2, 0.1618 g H_2O.

$C_{20}H_{38}$. Ber. C 86.33, H 13.67.
Gef. » 86.19, » 13.73.

Brom addirt der Kohlenwasserstoff nicht. Schon der erste Tropfen trocknen Broms ruft Substitution hervor. Gegen Permanganat verhält sich der Kohlenwasserstoff passiv.

$$d\,\frac{27^0}{4^0} = 0.8703. \quad n_D^{27^0} = 1.4720.$$

Möglich wäre es, dass der erhaltene Kohlenwasserstoff ein Hexahydroditerpen darstellt, dessen Structur noch aufzuklären ist.

6. Menthon vom Sdp. 206—207° besass ein schwaches Drehungsvermögen nach rechts: 0° 40′ bei l = 0.25 dm.

Es wurden 6.5 g Menthon, 1 g Magnesium und 6 g Methyljodid in Reaction gebracht. Ausbeute: 5 g Alkohol vom Sdp. 100° (B = 20 mm).

0.1840 g Sbst.: 0.5232 g CO_2, 0.2071 g H_2O.

$C_{11}H_{22}O$. Ber. C 77.64, H 12.90.
Gef. » 77.53, » 12.50.

Demnach muss der Alkohol das

Dimethyl-(1.3)-isopropyl-(4)-cyclohexanol-(3),

$$CH_2<\begin{matrix}CH(CH_3)\text{------}CH_2\\ CH_2.CH[CH(CH_3)_2]\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\ OH\end{matrix},$$

sein.

$$d\frac{25^0}{4^0} = 0.8952;\ [\alpha]_D = +\ 12^0 22'.$$

7. Fenchon[1]) (Rechts-), $C_{10}H_{16}O$, vom Sdp. 193°, der Einwirkung von Magnesiummethyljodid unterworfen, lieferte sehr gute Ausbeuten an einem Alkohol, der bei 100—102° unter 22 mm Druck und bei 208—209° unter gewöhnlichem Druck siedete. Die Analyse stellte für ihn die Formel $C_{11}H_{20}O$ fest.

0.1354 g Sbst.: 0.3919 g CO_2, 0.1447 g H_2O.

$C_{11}H_{20}O$. Ber. C 78.57, H 11.90.
Gef. » 78.94, » 11.89.

Es liegt mithin ein Methylfenchylalkohol, $C_{10}H_{16}<\begin{matrix}CH_3\\ OH\end{matrix}$, vor.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 51—52°. Das specifische Drehungsvermögen, in Alkohollösung, bei l = 1 dm und c = 2.454, ist gleich + 11°.

8. Gewöhnlicher Campher, unter oben angegebenen Bedingungen mit Magnesiummethyljodid behandelt, liefert eine complexe ternäre Verbindung, die, wenn kein zu grosser Ueberschuss von Aether gebraucht worden ist, sich in gut ausgebildeten, grossen Krystallen, welche dem rhombischen System anzugehören scheinen, ausscheidet. Diese Krystalle können in trocknem Aether lange aufbewahrt werden; an der Luft aber ziehen sie Feuchtigkeit an und werden bald matt, gelb und zerfliessen. Rasch zwischen Fliesspapier ausgepresst und auf eine kurze Zeit in einen luftleeren Raum über concentrirte Schwefelsäure gebracht, wurden diese Krystalle zur Bestimmung des Gehaltes an Jod der Analyse unterworfen. 0.5006 g Sbst. wurden mit Wasser, das etwas mit Salpetersäure angesäuert war, zersetzt; das Jod wurde mit Silbernitrat gefällt. Gewicht des gefundenen AgJ = 0.2934 g.

$C_{10}H_{16}O, MgJ, CH_3, C_2H_5.O.C_2H_5$. Ber. J 32.39. Gef. J 31.67.

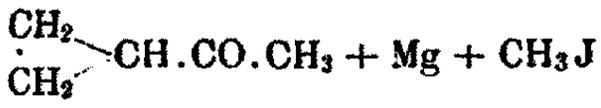
Wegen der raschen Zersetzung dieser complicirten Verbindung unter dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit darf das angegebene Resultat der Analyse als ziemlich befriedigend gelten.

Nach der Zersetzung mit Wasser erhält man aus dieser Verbindung einen krystallinischen Alkohol, der mit Wasserdampf destillirt wird; er schmilzt bei 154—156° und sublimirt äusserst leicht. Sein Siede-

[1]) Dies Präparat ist mir in liebenswürdiger Weise von Hrn. Tschugajew zugestellt worden, wofür ich ihm meinen Dank ausspreche.

punkt liegt bei ca. 193°. Bei der Destillation ist geringe Zersetzung unter Wasserausscheidung zu bemerken. $[\alpha]_D$ in Alkohollösung = 30°79'. Dieser Alkohol muss Methylborneol sein; die Untersuchung darüber wird fortgesetzt werden.

9. Acetotrimethylen wurde nach Lipp[1]) und Wagner[2]) dargestellt; die Siedetemperatur des Präparates war 112—114° (B = 748 mm). 14 g Acetotrimethylen, mit Magnesiummethyljodid nach der Gleichung:



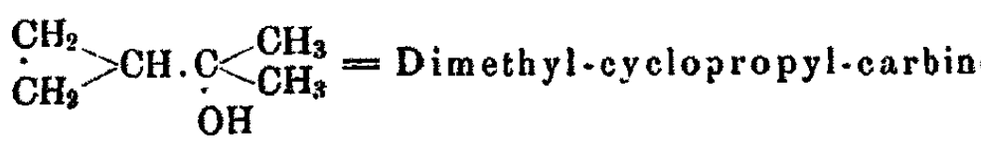
$$\begin{matrix}CH_2\\ \cdot\\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH.CO.CH_3 + Mg + CH_3J$$

zur Reaction gebracht, gaben nach Zersetzung mit Wasser als Reactionsproduct 9 g Alkohol vom Sdp. 123° bei 740 mm.

0.172 g Sbst.: 0.4541 g CO_2, 0.1819 g H_2O.

$C_6H_{12}O$. Ber. C 72.00, H 12.00.
Gef. » 72.00, » 11.75.

Die Constitution dieses Alkohols ist durch folgende Formel auszudrücken:



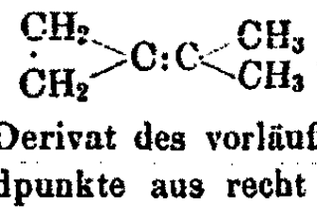
$$\begin{matrix}CH_2\\ \cdot\\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH.C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\ \cdot\\ CH_3\end{matrix}$$
$$\cdot$$
$$OH$$

= Dimethyl-cyclopropyl-carbinol.

$$d_{4^0}^{24^0} = 0.8791. \quad n_D^{24^0} = 1.4309. \quad R^2 = 29.43.$$

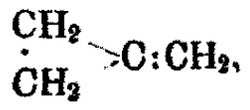
Ber. für $C_6H_{12}O$: $R^2 = 29.14$.

Die Synthese des Alkohols von solcher Structur war für mich wichtig wegen des theoretisch möglichen Ueberganges von ihm zum Isopropyltrimethylen, auch zu dem ungesättigten Kohlenwasserstoffe



$$\begin{matrix}CH_2\\ \cdot\\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\!:\!C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\ \cdot\\ CH_3\end{matrix},$$

welcher ein sehr nahes Derivat des vorläufig noch unbekannten, aber vom theoretischen Standpunkte aus recht interessanten Methylentrimethylens,



$$\begin{matrix}CH_2\\ \cdot\\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\!:\!CH_2,$$

wäre.

Den Herren stud. D. Alexandrow und J. Gutt spreche ich meinen besten Dank für ihre Mithülfe bei einigen von den oben beschriebenen Versuchen aus.

[1]) Diese Berichte 22, 1197 [1889].
[2]) Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 30, 259.

443. Emil Fischer und E. Frankland Armstrong: Ueber die isomeren Acetohalogen-Derivate des Traubenzuckers und die Synthese der Glucoside[1]).

[Aus dem I. chemischen Institute der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. August 1901.)

Die von Colley[2]) vor 31 Jahren entdeckte Acetochlorglucose hat für die Synthese anderer Zuckerderivate eine stetig wachsende Bedeutung erlangt. Michael[3]) benutzte sie bekanntlich zum künstlichen Aufbau der Phenoglucoside, und der Eine[4]) von uns hat gezeigt, dass sie auch zur Bereitung der Alkoholglucoside verwandt werden kann. Ferner giebt Marchlewski an, dass er durch Combination dieses Chlorkörpers mit Fructosenatrium Rohrzucker erhalten habe, und wir haben kürzlich[5]) dieselbe Verbindung, sowie die ähnlich constituirte Acetochlorgalactose, für die Synthese neuer Disaccharide vom Typus der Maltose benutzt. Leider mussten alle diese Versuche mit einem amorphen und stark verunreinigten Präparat ausgeführt werden; denn wenn auch Colley im Laufe seiner Arbeiten zweimal durch Zufall das Chlorid krystallisirt erhielt, so ist doch keiner seiner Nachfolger mehr so glücklich gewesen. Es war deshalb mit Freuden zu begrüssen, dass es vor ungefähr 1½ Jahren den HHrn. W. Königs und E. Knorr[6]) gelang, die entsprechende Bromverbindung, die Acetobromglucose, durch Einwirkung von Acetylbromid auf Traubenzucker krystallisirt zu gewinnen und einige ihrer Umsetzungen zu studiren. Wir verdanken ihnen die bemerkenswerthe Beobachtung, dass die Bromverbindung einerseits in das β-Methylglucosid und andererseits in die bei 134° schmelzende Pentacetylglucose verwandelt werden kann. Sie ziehen daraus den berechtigten Schluss, dass sowohl die Brom- wie die betreffende Pentacetyl-Verbindung in dieselbe Reihe wie das β-Methylglucosid gehören.

Auf die Analogie zwischen den beiden Methylglucosiden und den Pentacetylglucosen hat der Eine[7]) von uns früher ausführlich hingewiesen, und es lag auf der Hand, dass auch eine zweite isomere, der

[1]) Die Abhandlung ist eine Erweiterung der Mittheilung, welche wir am 7. März d. J. der Berliner Akademie vorlegten. Sitzungsberichte 1901, 316. Vergl. auch Chem. Centralblatt 1901, I, 883.

[2]) Annales de Chimie et de Physique (IV) 21, 363 (1870).

[3]) American Chemical Journal 1, 305 (1879), 5, 171 (1883), 6, 336 (1884).

[4]) E. Fischer, diese Berichte 26, 2407 (1893).

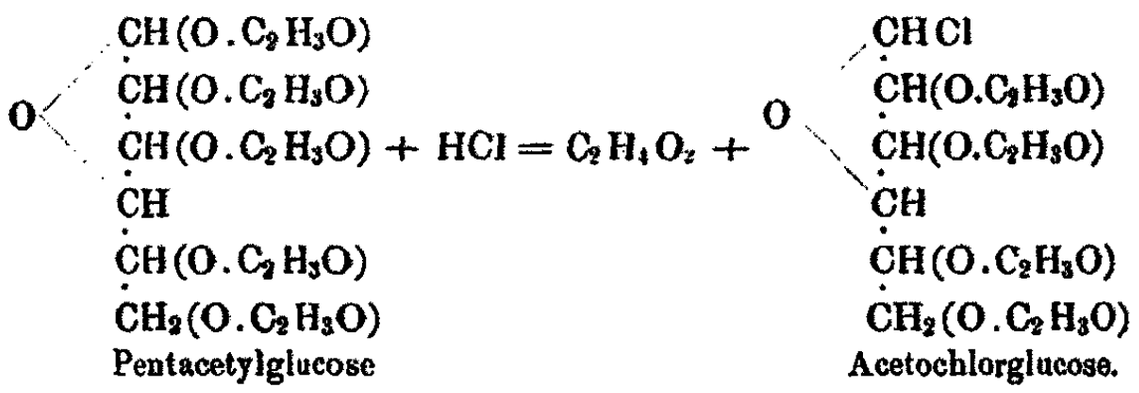
[5]) Sitzungsberichte d. Berliner Akademie 1901, 123.

[6]) Kgl. Bayer. Akad. d. Wiss. 30, 103 (1900).

[7]) E. Fischer, diese Berichte 26, 2404 (1893).

α-Reihe angehörige Acetohalogenglucose existiren müsse, deren Besitz der Synthese neue Wege eröffnen konnte.

Es ist uns gelungen, diese Verbindungen aus der bei 112° schmelzenden Pentacetylglucose durch Einwirkung von trocknem, flüssigem Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff im krystallisirten Zustand zu gewinnen. Bei gewöhnlicher Temperatur beschränkt sich die Wirkung des Halogenwasserstoffs auf die Ablösung von einem Acetyl, und wenn man für die Pentacetylverbindung die zuerst von Erwig und Königs[1]) in Betracht gezogene Structurformel annimmt, so vollzieht sich der Vorgang für den Chlorkörper nach folgendem Schema:



Pentacetylglucose — Acetochlorglucose.

Ganz die gleiche Reaction erfolgt bei der isomeren Pentacetylglucose vom Schmelzpunkt 134° und liefert die isomere Acetochlorglucose, ebenfalls sofort im krystallisirten Zustand. Dieses Product ist aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit den Krystallen, welche Colley unter den Händen gehabt hat. Die Anwendung von Bromwasserstoff gab hier, wie zu erwarten war, dieselbe Acetobromglucose, welche Königs und Knorr aus Traubenzucker und Acetylbromid erhielten.

Wir stellen die vier Producte mit den Schmelzpunkten zusammen und unterscheiden sie als α- und β-Verbindungen:

α-Acetochlorglucose 63—64°,
α-Acetobromglucose 79—80°,
β-Acetochlorglucose 73—74°,
β-Acetobromglucose 88—89° (Königs und Knorr).

Die Beziehungen der β-Acetobromglucose zum β-Methylglucosid sind von Königs und Knorr festgestellt. Sie erhielten aus dem Bromkörper in methylalkoholischer Lösung durch Schütteln mit Silbercarbonat zunächst ein Tetracetylmethylglucosid, welches durch Verseifung in β-Methylglucosid verwandelt werden konnte. Auf dieselbe Art gewannen wir aus der α-Acetochlorglucose ein isomeres Tetracetylmethylglucosid, welches bei der Verseifung mit Baryt α-Methylglucosid lieferte.

[1]) Diese Berichte 22, 1464 (1889).

Wie später ausführlich mitgetheilt wird, geht die Wirkung des flüssigen Halogenwasserstoffs auf die Acetylkörper recht glatt von Statten. Aber man ist genöthigt, die Gase zu condensiren und im verschlossenen Rohr zu arbeiten. Bei Anwendung von flüssiger Luft als Kühlungsmittel gelingt diese Operation ausserordentlich leicht. Um aber auch ohne dieses, nicht allen Fachgenossen zugängliche Hülfsmittel zum Ziel zu gelangen, haben wir noch eine andere Methode, zunächst allerdings nur für die β-Acetochlorglucose, ausgebildet, bei welcher die Pentacetylglucose in Acetylchlorid gelöst, dann die Flüssigkeit bei —20° mit trockner gasförmiger Salzsäure gesättigt und hinterher in geschlossenem Rohr auf 45° erhitzt wird.

Unabhängig von uns hat v. Arlt[1]) unter Leitung von Skraup die krystallisirte β-Acetochlorglucose durch Einwirkung von Chlorphosphor und Aluminiumchlorid auf die α-Pentacetylglucose dargestellt, und eine ausführlichere Mittheilung über diese Methode ist bald nachher von Skraup und Kremann[2]) gemacht worden. Aus derselben geht hervor, dass die Wirkung des Chlorphosphors complicirter ist als diejenige der Salzsäure, da bei der α-Pentacetylglucose mit der Substitution eines Acetyls durch Chlor gleichzeitig eine Umlagerung stattfindet, wodurch an Stelle des α-Chlorkörpers die stabilere β-Verbindung erzeugt wird[3]).

Aehnlich liegen die Verhältnisse bei der Galactose. Hier ist bisher nur eine einzige krystallisirte Pentacetyl-Verbindung bekannt, welche wir mit Rücksicht auf die Darstellung mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat schon in der ersten Mittheilung als β-Verbindung angesprochen haben. Durch Behandeln mit Salzsäure erhielten wir daraus eine Acetochlorgalactose vom Schmp. 74—75°. Da diese in methylalkoholischer Lösung mit Silbercarbonat dasselbe Tetracetyl-β-methylgalactosid liefert, welches Königs und Knorr[4]) aus der Acetonitrogalactose gewonnen und als Derivat des β-Methylgalactosids charakterisirt haben, so scheint uns damit der endgültige Beweis geliefert zu sein, dass sowohl obige Acetochlorgalactose, wie die ursprüngliche Pentacetylgalactose der β-Reihe angehören.

[1]) Monatshefte für Chemie XXII, 144 (1901).

[2]) Ebenda XXII, 375 (1901).

[3]) Wir machen darauf aufmerksam, dass Skraup und Kremann die verschiedenen Pentacetylglucosen in anderer Reihenfolge durch α und β unterscheiden. Da aber jetzt diese Verbindungen experimentell mit den α- und β-Glucosiden verknüpft sind, bei welchen zuerst die eigenartige Stereoisomerie solcher Zuckerderivate eingehend beleuchtet wurde, so ist zweifellos die von uns und auch von Königs und Knorr gebrauchte Bezeichnungsweise vorzuziehen, und wir glauben, dass auch Hr. Skraup dieselbe aus den gleichen Gründen in Zukunft anwenden wird.

[4]) Diese Berichte 34, 979 [1901].

Durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid haben nun Skraup und Kremann aus derselben Pentacetylverbindung eine Acetochlorgalactose dargestellt, welche bei 82°, mithin 8° höher als unser Präparat, schmilzt, aber durch Erhitzen mit Eisessig und Silberacetat in die ursprüngliche Pentacetylgalactose zurückverwandelt wird. Wir halten die Schmelzpunktsdifferenz nicht für ausreichend, um die Verschiedenheit unseres Präparates von demjenigen jener Herren endgültig zu beweisen. Sollte sie aber doch zu Recht bestehen, so müsste man annehmen, dass der Chlorphosphor und das Aluminiumchlorid hier eine Umlagerung der β- in die α-Verbindung bewirken.

Von den Acetylderivaten der Disaccharide haben wir bisher nur die bekannte Octacetylmaltose genauer untersucht. Durch flüssige Salzsäure wird auch sie recht glatt in eine gut krystallisirende Heptacetylchlormaltose verwandelt. Daraus erhielten wir weiter durch Behandeln mit Methylalkohol und Silberacetat das krystallisirende Heptacetylmethylmaltosid, welches endlich durch Verseifung mit Baryt in Methylmaltosid übergeführt werden konnte. Letzteres wurde allerdings bisher nur als amorphe, weisse, hygroskopische Masse erhalten, welche für die Analyse nicht geeignet war, aber seine Eigenschaften und seine Bildungsweise lassen keinen Zweifel über die Natur der Verbindung.

Besonders wichtig ist in dieser Beziehung ihr Verhalten gegen Fermente. Von Emulsin wird sie in Methylalkohol und Maltose gespalten, woraus man ohne Bedenken den Schluss ziehen darf, dass sie der β-Reihe angehört. Im Einklang damit steht die Wirkung der in der Hefe enthaltenen Fermente. Durch sie wird das Maltosemolekül hydrolysirt, und es bildet sich, neben Traubenzucker, β-Methylglucosid. Der zweite Vorgang entspricht genau der Spaltung des Amygdalins durch die Enzyme der Hefe in Traubenzucker und Mandelsäurenitrilglucosid [1]). Wir bemerken noch, dass Methylmaltosid das erste künstliche Glucosid eines Disaccharids ist, denn die früheren Versuche [2]), Maltose oder Milchzucker durch Erhitzen mit verdünnter alkoholischer Salzsäure in Glucoside zu verwandeln, sind misslungen.

Die Gewinnung der krystallisirten Acetochlorglucose legte selbstverständlich den Gedanken nahe, die alte Michael'sche Synthese der Phenolglucoside weiter auszubilden. Denn wer das Verfahren von Michael, bei welchem rohe Acetochlorhydrose und Phenolnatrium in alkoholischer Lösung zusammengebracht werden, praktisch geprüft hat, der wird den unsicheren Verlauf der Reaction und die schwankende, meist sehr geringe Ausbeute erkannt und beklagt haben. Mit

[1]) E. Fischer, diese Berichte **28**, 1509 [1895].
[2]) E. Fischer, diese Berichte **27**, 2401 [1894].

den heutigen Kenntnissen kann man sich über solche Misserfolge nicht wundern, denn erstens ist die Acetochlorhydrose, welche nach der Vorschrift von Colley erhalten wird, ein recht unreines Präparat, zweitens liefert dieselbe mit Alkohol schon für sich das sehr schwer krystallisirende Aethylglucosid, und endlich kann man auch nicht erwarten, dass die Abspaltung der Acetylgruppen in der alkoholischen Lösung eine vollständige sei, da die Menge des Alkalis dafür bei weitem nicht ausreicht. Um diese Missstände zu beseitigen, haben wir zur Bereitung des β-Phenolglucosids zunächst das Michaelsche Verfahren in folgender Weise abgeändert. Als Ausgangsmaterial diente die reine β-Acetochlorglucose. Sie wurde in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Phenol und Natriumäthylat 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann zur völligen Verseifung der Acetylkörper mit überschüssigem Barytwasser behandelt. So gelang es, die Ausbeute an Phenolglucosid auf 35 pCt. der Theorie zu steigern. Noch besser wird dieselbe, wenn man die β-Acetochlorglucose zuerst in ätherischer Lösung mit trocknem Natriumphenolat behandelt, das hierbei entstehende Tetracetylphenolglucosid isolirt und nachträglich durch kaltes Barytwasser verseift. Bei dieser Gelegenheit haben wir beobachtet, dass der Verlauf der Synthese in Wirklichkeit complicirter ist, als man bisher annahm. Das Tetracetylphenolglucosid bildet nämlich gegen Erwarten eine Verbindung mit Natrium oder Natriumphenolat, welche in Aether löslich ist. Es werden mithin auf ein Molekül Acetochlorglucose 2 Atome Natrium verbraucht.

Demzufolge ist für die Erzielung einer guten Ausbeute die Menge des Natriumphenolats so zu wählen, dass sie zwei Molekülen entspricht, und es hat sich als vortheilhaft erwiesen, diese Quantität nicht auf einmal, sondern portionsweise in den Process einzuführen. Es gelingt so, die Ausbeute bis auf etwa 60 pCt. der Theorie zu steigern.

Leider ist das Verfahren für die Darstellung der α-Glucoside nicht brauchbar, weil dabei eine Umlagerung erfolgt und nur β-Glucoside entstehen. Der Grund dafür ist in der Wirkung des Natriumphenolats oder des Alkalis auf die Acetochlorglucose zu suchen. Wir haben uns überzeugt, dass die α-Verbindung beim Schütteln in der ätherischen Lösung mit gepulvertem wasserhaltigem Natriumcarbonat oder auch mit Glucosenatrium bei Anwesenheit von etwas Wasser völlig in die β-Verbindung umgewandelt wird. Ob dabei unbeständige Natriumverbindungen als Zwischenproducte gebildet werden, konnten wir nicht feststellen.

In Folge dieser Schwierigkeit ist die Synthese der α-Phenolglucoside noch immer ein ungelöstes Problem. Andererseits aber scheint uns die ausserordentlich leichte Verwandlung der α-Acetochlorglucose

in die β-Verbindung für die Theorie der Glucoside von Bedeutung zu sein. Der Eine[1]) von uns hat von Anfang an die Ansicht ausgesprochen, dass diese Isomerie der α- und β-Glucoside eine stereochemische sei, ohne aber die Möglichkeit einer Structurisomerie sicher ausschliessen zu können. Bei der Acetochlorglucose sind nun keine beweglichen Wasserstoffatome mehr vorhanden; eine Aenderung der Structur würde mithin eine Verschiebung von Acetyl voraussetzen, was unter den Bedingungen, bei welchen der Uebergang von α-Acetochlorglucose in die β-Verbindung stattfindet, in hohem Grade unwahrscheinlich ist. Es bleibt somit vorläufig nur die Annahme übrig, dass die Isomerie durch die verschiedene räumliche Anordnung an dem endständigen, mit dem Halogen verbundenen Kohlenstoff bedingt ist.

β-Acetochlorglucose.

Für die Versuche mit dem flüssigen Chlorwasserstoff sind uns einige kleine Kunstgriffe von Nutzen gewesen, die auch wohl in anderen ähnlichen Fällen Verwendung finden können und die wir deshalb in die Beschreibung aufnehmen wollen.

10 g reine Pentacetylglucose vom Schmp. 134° werden in ein Einschmelzrohr von widerstandsfähigem Glase eingefüllt und der obere Theil des Rohres vor der Gebläselampe stark verengt, damit das spätere Abschmelzen erleichtert wird. Zu beachten ist, dass der Wasserdampf der Gebläseflamme nicht in das Rohr eintreten darf. Nachdem das Rohr in flüssige Luft eingestellt ist, leitet man durch den engen Hals mit Hülfe eines langen und nicht zu engen Capillarrohres einen ziemlich starken Strom von Chlorwasserstoff, welcher mit concentrirter Schwefelsäure getrocknet ist. Wenn die Capillare zu eng ist oder zu tief herabgeht, so verstopft sie sich leicht durch Gefrieren des Gases. Die Salzsäure wird bei der niedrigen Temperatur sofort fest und lagert sich an den kalten Wänden des Rohres an. Wenn man aber dafür sorgt, dass zunächst nur der untere Theil des Rohres von flüssiger Luft umgeben ist, so lässt sich die Menge der Salzsäure ziemlich genau schätzen. Wenn sie ungefähr 15—20 ccm beträgt, entfernt man die Capillare und schmilzt das Rohr an der verengten Stelle mit der Stichflamme ab.

Es wird jetzt bei gewöhnlicher Temperatur 15—20 Stdn. aufgehoben, wobei eine klare, farblose Lösung entsteht, dann wieder in flüssiger Luft abgekühlt[2]) und nach dem Oeffnen der Spitze an einem

[1]) Diese Berichte 26, 2401 [1893].

[2]) Bei dieser Operation können bei schlechter Qualität des Glases durch Springen der Röhren Explosionen entstehen, wobei das Dewar'sche Gefäss mit der flüssigen Luft natürlich auch unter heftigem Knall zertrümmert wird. Es ist deshalb durchaus rathsam, dass der Experimentator starke Lederhandschuhe anzieht und den Kopf durch einen eisernen Fechtkorb, sowie die Augen noch durch eine Brille schützt.

ruhigen Orte frei hinstellt. Es erwärmt sich dabei durch die äussere Luft so allmählich, dass die Verdunstung des Chlorwasserstoffs unter ruhigem Kochen stattfindet. Jede stärkere Erwärmung durch Wasser oder Anfassen ist zu vermeiden, weil sie starkes Schäumen zur Folge hat. Als Rückstand bleibt ein farbloser dünnflüssiger Syrup. Er wird in etwa 50 ccm reinem Aether gelöst, mit etwa 20 ccm Eiswasser geschüttelt, dann das Wasser erneuert und so lange Natriumbicarbonat zugegeben, als noch starkes Aufschäumen stattfindet. Diese Operation, welche zur Entfernung der Essigsäure und anhaftenden Salzsäure dient, soll möglichst beschleunigt werden. Zum Schluss wird der Aether abgehoben, durch Schütteln mit wenig Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum-Exsiccator verdunstet. Zunächst bleibt dabei ein syrupöser Rückstand, der nach kurzer Zeit völlig erstarrt. Er wird in kochendem Ligroïn (90—100°) gelöst. Beim Erkalten fällt zunächst ein Syrup aus, der aber bald, besonders beim Impfen, zu kleinen farblosen, meist stern- oder kugel-förmig vereinigten Nadeln vom Schmp. 73—74° erstarrt. 10 g Pentacetylverbindung gaben 9 g krystallisirte Acetochlorglucose, sodass die Ausbeute nahezu quantitativ ist.

0.2005 g Sbst: 0.3370 g CO_2, 0.0948 g H_2O. — 0.3864 g Sbst.: 0.1480 g AgCl.

$C_{14}H_{19}O_9Cl$. Ber. C 45.83, H 5.18, Cl 9.68.
Gef. » 45.83, » 5.25, » 9.47.

Die Krystalle sind in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich und zeigen die Verwandlungen, welche für die rohe Acetochlorglucose, bezw. die krystallisirte Acetobromglucose, bekannt sind. Insbesondere haben wir festgestellt, dass sie ebenso wie die Letztere in methylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von Silbercarbonat das Tetracetyl-β-methylglucosid, welches Königs und Knorr beschrieben haben, liefert. Nur geht der Austausch des Chlors gegen Methoxyl viel langsamer von Statten als derjenige des Broms. Denn bei einer Lösung von 4 g β-Acetochlorglucose in 50 ccm Methylalkokol bei Gegenwart von 2 g fein vertheiltem Silbercarbonat war 24-stündiges Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur nöthig, um die Reaction zu Ende zu führen. Die Ausbeute an Tetracetyl-β-methylglucosid vom Schmp. 104—105° war fast quantitativ.

Um die β-Acetochlorglucose ohne flüssige Salzsäure darzustellen, löst man 3 g β-Pentacetylglucose in 10 g frischem Acetylchlorid, kühlt die Flüssigkeit in einem am oberen Theil verengten Einschmelzrohr auf — 20° ab, wobei zuerst eine krystallinische Abscheidung stattfindet, leitet dann trockne Salzsäure bis zur Sättigung ein, schmilzt das Rohr an der verengten Stelle ab und erhitzt 25—30 Stdn. auf 45°. Nach dem Abkühlen auf —20° wird das Rohr geöffnet und die Salzsäure, sowie das Acetylchlorid unter stark ver-

mindertem Druck abdestillirt. Der Rückstand wird ebenso behandelt wie zuvor beschrieben. Die Ausbeute ist auch hier recht befriedigend.

β-Acetobromglucose.

Diese von Königs und Knorr[1]) in reinem Zustande gewonnene Verbindung entsteht aus der Pentacetylglucose und flüssigem Bromwasserstoff unter den gleichen Bedingungen wie der Chlorkörper, vorausgesetzt, dass die Temperatur niedrig gehalten und kein grosser Ueberschuss von Bromwasserstoff angewandt wird. Die Ausbeute war bei unseren ersten Versuchen fast quantitativ. Das Präparat zeigte den Schmp. 89° und entsprach auch sonst genau der Beschreibung von Königs und Knorr.

0.2021 g Sbst.: 0.3032 g CO_2, 0.0838 g H_2O. — 0.2104 g Sbst.: 0.0957 g AgBr.

$C_{14}H_{19}O_9Br$. Ber. C 40.88, H 4.62, Br 19.46.
Gef. » 40.91, » 4.61, » 19.36.

Bei späteren Versuchen, welche im Sommer bei Temperaturen bis 30° angestellt wurden, erhielten wir ein anderes, erst gegen 153° schmelzendes, in Aether schwer lösliches Product, welches ungefähr die 1½-fache Menge Brom enthielt und dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

α-Acetochlorglucose.

Die Darstellung bei Anwendung von flüssiger Salzsäure war genau dieselbe wie bei der β-Verbindung. Wesentlich ist die völlige Reinheit der verwandten α-Pentacetylglucose. Aus der warmen Lösung in Ligroïn fällt der Chlorkörper beim Abkühlen zuerst als dickes Oel aus, welches nach einiger Zeit, namentlich beim häufigen Reiben, erstarrt. Ist man einmal im Besitz der Krystalle, so kann man neue Krystallisationen sehr rasch durch Impfen einleiten. Die reine Verbindung schmilzt bei 63° und krystallisirt aus Ligroïn in feinen, manchmal centimeterlangen Nadeln, welche für die Analyse im Vacuum getrocknet wurden.

0.2018 g Sbst.: 0.3380 g CO_2, 0.0951 g H_2O. — 0.2632 g Sbst.: 0.1010 g AgCl.

$C_{14}H_{19}O_9Cl$. Ber. C 45.83, H 5.18, Cl 9.68.
Gef. » 45.67, » 5.23, » 9.49.

In Löslichkeit und Verwandlungen ist sie der β-Verbindung ausserordentlich ähnlich. Die Zugehörigkeit zur α-Reihe wurde durch Umwandlung in das α-Methylglucosid bestätigt. Als Zwischenproduct entsteht dabei, gerade so wie in dem Versuch von Königs und Knorr, das

[1]) A. a. O.

Tetracetyl-α-methylglucosid.

3 g α-Acetochlorglucose wurden in 40 ccm Methylalkohol gelöst und mit 2 g Silbercarbonat bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden geschüttelt. Die filtrirte Flüssigkeit, welche kein Chlor mehr enthielt, hinterliess beim Verdampfen das Tetracetyl-α-methylglucosid als farblose Masse, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus ungefähr 30 Theilen kochendem Wasser ganz rein wurde. Für die Analyse war das Präparat im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2033 g Sbst.: 0.3694 g CO_2, 0.1102 g H_2O.

$C_{15}H_{22}O_{10}$. Ber. C 49.72, H 6.08.
Gef. » 49.56, » 6.03.

Die Substanz ist in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol dagegen leicht löslich. Sie krystallisirt in glänzenden, kleinen Prismen und schmilzt bei 100—101°, mithin nur 4° niedriger als die isomere Verbindung.

Dieselbe Verbindung haben Königs und Knorr[1]) gleichzeitig mit uns durch Acetylirung des α-Methylglucosids dargestellt.

Zur Umwandlung in das Methylglucosid wurde das Acetylderivat mit der doppelten Menge krystallisirtem Barythydrat in heissem Wasser gelöst, 1/4 Stunde gekocht, dann der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt, das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heissem Alkohol ausgelaugt. Aus der alkoholischen Lösung schied sich beim Abkühlen das α-Methylglucosid in den charakteristischen Prismen vom Schmp. 165—166° ab, deren Reinheit noch durch die Analyse controllirt wurde.

0.2027 g Sbst.: 0.3200 g CO_2, 0.1317 g H_2O.

$C_7H_{14}O_6$. Ber. C 43.30, H 7.22.
Gef. » 43.05, » 7.23.

α-Acetobromglucose.

Bezüglich der Darstellung aus α-Pentacetylglucose und flüssigem Bromwasserstoff gilt das früher Gesagte. Es ist vortheilhaft, den Bromwasserstoff durch Ueberleiten über amorphen Phosphor völlig von Brom zu befreien. Die Verbindung wurde aus Ligroïn umkrystallisirt. Die kleinen, farblosen Prismen schmolzen bei 79—80° und wurden für die Analyse im Vacuum getrocknet.

0.2100 g Sbst.: 0.3145 g CO_2, 0.0888 g H_2O. — 0.2221 g Sbst.: 0.1009 g AgBr.

$C_{14}H_{19}O_9Br$. Ber. C 40.88, H 4.62, Br 19.46.
Gef. » 40.84, » 4.69, » 19.32.

Ebenso wie bei der β-Verbindung, geht auch hier die Wirkung des Bromwasserstoffs weiter, wenn er in grossem Ueberschuss ange-

[1]) Diese Berichte 34, 970 [1901].

wandt wird. Es entsteht dann gleichfalls ein bromreiches, bei etwa 110° schmelzendes Product.

Verwandlung der α-Acetochlorglucose in die β-Verbindung.

Unter dem Einfluss von schwach alkalischen Agentien bei Gegenwart von etwas Wasser erfolgt diese Umlagerung überraschend leicht. Als zum Beispiel 1 g α-Acetochlorglucose in etwa 30 ccm Aether gelöst und mit wenig gepulvertem krystallisirtem Natriumcarbonat 48 Stunden bei 30° geschüttelt war, hinterliess die ätherische Lösung beim Verdunsten einen festen Rückstand, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn reine β-Acetochlorglucose vom Schmp. 74° war. Aehnlich wirkt feuchtes Natriumglucosat. Wird z. B. ein Gemisch von 1 g α-Acetochlorglucose, 1 g Natriumglucosat, 50 ccm Aether und 1 ccm Wasser mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, so enthält die Lösung reichliche Mengen von β-Acetochlorglucose. Bei Anwendung von Aceton war das Resultat genau das gleiche. Hier wurde die Reinheit der gewonnenen β-Acetochlorglucose nicht allein durch den Schmp. 73—74°, sondern auch durch eine Chlorbestimmung controllirt.

0.3124 g Sbst.: 0.1226 g AgCl.

$C_{14}H_{19}O_9Cl$. Ber. Cl 9.68. Gef. Cl 9.70.

Acetochlorgalactose.

Als Ausgangsmaterial diente die einzige, bisher bekannte Pentacetylgalactose[1]) vom Schmp. 142°. Die Behandlung mit flüssiger Salzsäure war dieselbe wie zuvor. Die Verbindung krystallisirt aus Ligroïn langsamer als das Derivat der Glucose. Die Gewinnung der ersten Krystalle hat sogar 4 Tage in Anspruch genommen. Kann man impfen, so ist kaum ein Tag nöthig, um den aus dem Ligroïn abgeschiedenen Syrup in kleine, aber schön ausgebildete, vielfach zu kugelförmigen Aggregaten vereinigte Prismen zu verwandeln. Schmp. 74—75°.

0.2366 g Sbst.: 0.0908 g AgCl. — 0.2017 g Sbst.: 0.3378 g CO_2, 0.0966 g H_2O.

$C_{14}H_{19}O_9Cl$. Ber. Cl 9.68, C 45.83, H 5.18.
Gef. » 9.5, » 45.67, » 5.32.

Die Verbindung ist, wie zu erwarten war, den Derivaten der Glucose sehr ähnlich. So wird sie eben so leicht wie jene durch Schütteln mit Methylalkohol und Silbercarbonat in das Tetracetyl-β-methylgalactosid, welches inzwischen von Königs und Knorr auf anderem Wege erhalten wurde, verwandelt. Die Ausbeute betrug 80 pCt. der Theorie. Wir fanden ebenso wie jene Herren den Schmp.

[1]) Erwig und Königs, diese Berichte 22, 2207 [1889].

der schön ausgebildeten, grossen, flachen Prismen bei 93—94°. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0.1987 g Sbst.: 0.3619 g CO_2, 0.1036 g H_2O.

$C_{15}H_{24}O_{10}$. Ber. C 49.72, H 6.08.

Gef. » 49.67, » 6.12.

Das durch Verseifung mit Baryt hergestellte β-Methylgalactosid zeigte den Schmp. 172—174° und wurde durch Emulsin gespalten.

β-Acetochlormaltose.

Als Ausgangsmaterial diente die Octacetylmaltose, welche zuerst von Herzfeld [1]) durch Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf Maltose dargestellt wurde. Die Einwirkung der flüssigen Salzsäure geht hier etwas rascher als bei den Monosacchariden. Schon nach wenigen Stunden entsteht eine klare, farblose Lösung. Es empfiehlt sich, die Temperatur nicht über 15° steigen zu lassen und die Dauer der Einwirkung auf 16—20 Stdn. zu beschränken. Nach dem Verdunsten des Chlorwasserstoffs hinterbleibt ebenfalls ein farbloser Syrup, der in Aether etwas schwerer löslich ist als die Derivate der Monosaccharide. Nach dem Waschen mit Bicarbonat und Verdampfen des Aethers erhält man eine weisse, klebrige Masse, welche nach einiger Zeit ganz hart wird. Löst man dieselbe in heissem Ligroïn vom Sdp. 90—100°, so scheiden sich beim Erkalten bald kleine, farblose Prismen aus, welche für die Analyse noch einmal auf die gleiche Art umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet waren.

0.2010 g Sbst.: 0.3508 g CO_2, 0.0977 g H_2O. — 0.2350 g Sbst.: 0.0488 g AgCl. — 0.4250 g Sbst.: 0.0941 g AgCl.

$C_{26}H_{35}O_{17}Cl$. Ber. C 47.70, H 5.35, Cl 5.42.

Gef. » 47.60, » 5.40, » 5.14, 5.47.

Die analysirte Substanz schmolz bei 64—66°, aber kleine Verunreinigungen verändern den Schmelzpunkt erheblich. Sie löst sich sehr leicht in Chloroform, Benzol und Alkohol, in Aether ist sie schwerer löslich und von Ligroïn wird sie bei niedriger Temperatur nur sehr wenig aufgenommen. Sie reducirt die Fehling'sche Lösung, ähnlich den Derivaten der Monosaccharide, beim Erwärmen sehr stark.

Heptacetyl-β-methylmaltosid.

Beim Schütteln einer Lösung von 5 g Acetochlormaltose in 50 ccm Methylalkohol mit 3 g Silbercarbonat bei Zimmertemperatur wird die Flüssigkeit nach 6—10 Stdn. chlorfrei und hinterlässt dann beim Verdampfen eine weisse, klebrige Masse, welche sich in heissem, absolutem Alkohol leicht löst und beim starken Abkühlen daraus in langen, farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt. Die Ausbeute an krystallisirtem Product betrug bei obiger Menge 3 g oder 60 pCt.

[1]) Ann. d. Chem. 220, 216 [1883].

der Theorie. Nach abermaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz die Substanz bei 121—122° (corr.). Für die Analyse war sie bei 100° getrocknet.

0.1842 g Sbst.: 0.3383 g CO_2, 0.0946 g H_2O.

$C_{37}H_{38}O_{18}$. Ber. C 50.4, H 5.84.
Gef. » 50.0, » 5.71.

In Wasser ist sie selbst in der Hitze äusserst schwer löslich. Sie löst sich dann successive leichter in Ligroïn, Aether, Essigester, Alkohol. Die Fehling'sche Lösung reducirt sie beim kurzen Kochen nicht.

β-Methylmaltosid.

Zur Verseifung wurden 3 g fein gepulvertes Acetylmaltosid mit einer Lösung von 12 g krystallisirtem Barythydrat in 200 ccm Wasser bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach 4 Stunden war Lösung eingetreten, und nach 20 Stunden wurde die Operation unterbrochen. Nach der Ausfällung des Baryumhydroxyds mit Kohlensäure enthielt die farblose Flüssigkeit, welche Fehling'sche Lösung garnicht reducirte, ausser dem Methylmaltosid das gesammte Baryumacetat. Zur Abscheidung desselben wurde unter stark vermindertem Druck auf etwa 5 ccm eingedampft, dann in heissen absoluten Alkohol gegossen, vom ausgeschiedenen Baryumsalz filtrirt, die Mutterlauge wiederum bis auf einige Cubikcentimeter eingeengt und abermals in kochenden Alkohol eingetragen. Das Filtrat, welches kein Baryum mehr enthielt, hinterliess beim Verdunsten einen farblosen Syrup, welcher beim Anrühren mit Aceton fest, aber nicht krystallinisch wurde. Das hygroskopische Präparat, welches im Capillarrohr gegen 90° aufschäumte, war für die Analyse nicht geeignet, aber seine Eigenschaften lassen kaum einen Zweifel über seine Natur. Es ist in Wasser sehr leicht, in den meisten organischen Lösungsmitteln dagegen sehr schwer löslich. Es schmeckt schwach süss und reducirt die Fehling'sche Lösung auch beim Kochen garnicht, liefert dagegen beim kurzen Erwärmen mit verdünnten Säuren auf dem Wasserbade einen stark reducirenden Zucker. Die wässrige Lösung dreht stark nach rechts, und die specifische Drehung des im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid getrockneten Präparates betrug bei einem Procentgehalt von ungefähr 5.6 und bei 20° für Natriumlicht etwa + 70°. Der Werth soll nur zur vorläufigen Orientirung dienen, da wir die Reinheit des amorphen Präparates nicht gewährleisten können.

Besonders interessant ist sein Verhalten gegen Enzyme.

Durch Emulsin wird es in Maltose verwandelt, wie folgender Versuch zeigt. 0.15 g Maltosid, 0.2 g Emulsin, 10 ccm Wasser, 1 ccm Toluol wurden 24 Stunden auf 35° erwärmt. Die Flüssigkeit reducirte dann die Fehling'sche Lösung und gab, nach der Entfernung

der Eiweisskörper durch Kochen mit Natriumacetat, beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin ein Osazon, welches durch die Löslichkeit in heissem Wasser und den Schmelzpunkt als Maltosazon charakterisirt wurde. Dagegen bewirken die Enzyme der Hefe eine Spaltung des Maltosids in Traubenzucker und β-Methylglucosid. 0.2 g Maltosid wurden mit 10 ccm der Enzymlösung, welche in der früher beschriebenen Weise[1]) aus trockner Hefe bereitet war, und 1 ccm Toluol 24 Stunden auf 35° erwärmt, dann filtrirt und nach Zusatz von einigen Gramm Natriumacetat gekocht, um die Eiweisskörper zu fällen. Im Filtrat wurde der Traubenzucker qualitativ durch die Osazonprobe nachgewiesen und quantitativ durch Fehling'sche Lösung bestimmt. (Gefunden 0.098, während 0.1 g entstehen sollte.) Für den Nachweis des β-Methylglucosids diente ein besonderer Versuch. 0.45 g Maltosid wurden mit 25 ccm Hefenauszug und Toluol 2 Tage auf 35° erwärmt, dann 2 Minuten mit Thierkohle gekocht, filtrirt, unter stark vermindertem Druck fast zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol aufgenommen. Der beim Verdampfen des Alkohols bleibende Syrup wurde mit Essigester verrieben, bis er fest war, dann filtrirt und mit kochendem Essigester ausgelaugt. Das eingeengte Filtrat gab beim längeren Stehen in der Kälte eine reichliche Menge farbloser, prismatischer Krystalle, welche, im Vacuum getrocknet, bei 106—108° schmolzen und alle Eigenschaften des β-Methylglucosids zeigten.

Tetracetyl-β-Phenolglucosid.

Wie zuvor erwähnt, sind auf ein Molekül β-Acetochlorglucose zwei Moleküle Natriumphenolat erforderlich, und es ist vortheilhaft, das Letztere portionsweise in Anwendung zu bringen. Dementsprechend werden 5 g β-Acetochlorglucose in 150 ccm reinem, über Natrium getrocknetem Aether, gelöst und mit 1 g feingepulvertem trocknem Natriumphenolat bei gewöhnlicher Temperatur heftig geschüttelt. Nach 3 Stunden ist das Natriumphenolat verschwunden und Kochsalz an seine Stelle getreten. Man fügt wieder 1 g Phenolat hinzu und nach weiteren 3 Stunden das dritte Gramm. Nach 20-stündigem Schütteln pflegt dann die ätherische Lösung frei von Chlor zu sein. Sie enthält jetzt neben freiem Phenol das Tetracetylphenolglucosid und Natrium, und die Menge des Metalls entspricht 1 Atom auf 1 Mol. des Glucosids. Ob hier eine salzartige Verbindung oder eine Combination mit Phenolnatrium vorhanden ist, lassen wir unentschieden.

Behufs Entfernung des Natriums wird die filtrirte ätherische Lösung mit 2 ccm Eisessig versetzt, das sofort ausfallende Natriumacetat abfiltrirt, die Mutterlauge im Vacuum verdunstet und der rückständige

[1]) Diese Berichte 27, 2966, 3479 [1894].

Syrup mit kaltem Wasser durchgerührt. Nach einigen Stunden pflegt dann der in Wasser unlösliche Theil zu erstarren. Er wurde aus wenig warmem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 3½ g oder 60 pCt. der Theorie. Für die Analyse wurde die Substanz nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

0.1863 g Sbst.: 0.3856 g CO_2, 0.0934 g H_2O.

$C_{20}H_{24}O_{10}$. Ber. C 56.60, H 5.66.

Gef. » 56.44, » 5.57.

Die Tetracetylverbindung ist in kochendem Wasser recht schwer, in kaltem fast unlöslich und krystallisirt aus Wasser in sehr kleinen Prismen. Von Alkohol wird sie in der Wärme leicht und in der Kälte schwer gelöst, Sie krystallisirt daraus in grossen prismatischen Nadeln. In Aceton, Chloroform, Benzol ist sie leichter löslich als in Alkohol, dagegen wird sie von Aether schwerer und von Ligroin nur sehr wenig aufgenommen. Sie schmeckt bitter und schmilzt bei 127° (corr.).

Für die optische Bestimmung diente eine Lösung in Benzol, welche 9.1 pCt. enthielt und das spec. Gewicht 0.891 hatte. Sie drehte bei 20° im 2 dm-Rohre das Natriumlicht 4.71° nach links.

Mithin $[\alpha]_D^{20°} = -29.04°$.

Durch Acetyliren von Phenolglucosid hat bereits Michael[1]) eine Verbindung von der gleichen Zusammensetzung erhalten, aber leider weder Schmelzpunkt noch Drehungsvermögen angegeben. Ein Vergleich beider Körper ist deshalb nicht möglich. Wir glauben aber, dass sie identisch sind.

β-Phenolglucosid.

Um die Acetylverbindung in das Phenolglucosid umzuwandeln, löst man 15 g reines krystallisirtes Barythydrat in 250 ccm warmem Wasser, kühlt auf Zimmertemperatur ab, fügt 5 g feingepulvertes Tetracetylphenolglucosid zu und schüttelt einige Stunden, bis völlige Lösung eingetreten ist. Um die Verseifung zu Ende zu führen, lässt man die Flüssigkeit noch einen Tag bei Zimmertemperatur stehen, fällt jetzt den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure, verdampft das Filtrat unter vermindertem Druck auf ein kleines Volumen und giesst die Lösung in die 10—15-fache Menge heissen absoluten Alkohols. Dadurch wird der allergrösste Theil des Baryumacetats gefällt, während das Phenolglucosid in Lösung bleibt. Wird das Verdampfen des Filtrats und das Eingiessen in Alkohol wiederholt, so ist die Entfernung des Baryumsalzes vollständig. Die alkoholische Mutterlauge hinterlässt dann beim Verdampfen das Phenolglucosid als farblose, aus langen Nadeln bestehende Krystallmasse. Einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser genügt, um ein blendend weisses, chemisch reines

[1]) Am. Chem. Journ. 5, 171 [1883].

Präparat zu gewinnen. Die Ausbeute betrug 93 pCt. der Theorie. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 172—173° [corr. 174—175°], und auch unsere sonstigen Beobachtungen stimmen mit den Angaben von Michael im Allgemeinen gut überein. Nur bezüglich der Drehung weichen sie ab. Während Michael[1]) das Glucosid als rechtsdrehend bezeichnet, fanden wir starke Linksdrehung.

Eine wässrige Lösung von 3.914 pCt. Gehalt und 1.01 spec. Gewicht drehte das Natriumlicht bei 20° im 2 dm-Rohr 5.61° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -71.0°$.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass β-Methylglucosid ebenfalls nach links dreht, im Gegensatz zu dem stark rechts drehenden α-Glucosid.

Directe Darstellung des β-Phenolglucosids.

Bei dem Verfahren von Michael ist die Umsetzung der Acetochlorglucose mit dem Phenolnatrium und die Verseifung des erstgebildeten Acetylkörpers in eine einzige Operation vereinigt. Wie schon erwähnt, haben wir das Verfahren so modificirt, dass es bis 35 pCt. Ausbeute liefert. Man bringt zu dem Zweck äquivalente Mengen von Phenol und Aetzkali in alkoholischer Lösung zusammen und fügt dann bei Zimmertemperatur eine verdünnte alkoholische Lösung der reinen β-Acetochlorglucose, ebenfalls in molekularer Menge, hinzu. Dabei fällt fast augenblicklich Chlorkalium aus, und es tritt bald nachher der Geruch nach Essigester auf. Man lässt das Gemisch 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, verdampft die filtrirte Lösung unter vermindertem Druck und behandelt den Rückstand in der vorher beschriebenen Weise mit kaltem Barytwasser, um den Rest der Acetylverbindungen, deren grösster Theil allerdings schon durch den Alkohol verseift ist, zu zerlegen. Nach Entfernung des überschüssigen Baryts und des Baryumacetats erhält man einen Syrup, welcher beim Anrühren mit Essigester und dann mit wenig Wasser fest wird. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus warmem Wasser war das Product chlorfrei und besass den Schmp. 172—173°.

Dies Verfahren ist unstreitig bequemer als das erstere, bei welchem die Tetracetylverbindung isolirt werden muss, aber dafür beträgt die Ausbeute kaum mehr als die Hälfte, und das Phenolglucosid, welches erhalten wird, ist auch schwerer völlig zu reinigen. Man wird deshalb in Fällen, wo es wesentlich auf die Ausbeute und Reinheit des Productes ankommt, unsere Veränderung der Synthese vorziehen.

[1]) Am. Chem. Journ. 1, 307 [1879].

Wir haben uns überzeugt, dass sie auch bei anderen Phenolen, z. B. beim β-Naphtol recht gute Resultate liefert. Das zuerst entstehende

Tetracetyl-β-naphtolglucosid

wurde genau unter den gleichen Bedingungen und in derselben Ausbeute erhalten. Die Verbindung schmilzt bei 135—136° (corr.) und krystallisirt aus heissem Alkohol beim Abkühlen in feinen, federartig gruppirten Nädelchen.

0.1947 g Sbst.: 0.4332 g CO_2, 0.0959 g H_2O.

$C_{24}H_{26}O_{10}$. Ber. C 60.75, H 5.48.

Gef. » 60.68, » 5.47.

Nach einer Privatmittheilung der HHrn. Ryan und Mills entsteht dieselbe Verbindung beim Acetyliren des β-Naphtolglucosids, welches Hr. Ryan[1]) vor einiger Zeit nach der Michael'schen Methode dargestellt hat.

---

444. Emil Fischer: Synthese der α,γ-Diaminobuttersäure.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. August 1901.)

Die bisher unbekannte α,γ-Diaminobuttersäure lässt sich durch die gleiche Methode darstellen, welche ich für die künstliche Bereitung der α,δ-Diaminovaleriansäure[2]) (inactives Ornithin) benutzt habe. Als Ausgangsmaterial dient der Phtalimidoäthylmalonsäureester,

$$C_6H_4(CO)_2N.CH_2.CH_2.CH(CO_2C_2H_5)_2,$$

welchen Aschan[3]) nach der allgemeinen Methode von Gabriel aus Bromäthylphtalimid und Natriummalonsäureester erhalten hat.

Derselbe tauscht den am tertiären Kohlenstoffatom haftenden Wasserstoff leicht gegen Brom aus, und die aus dem Bromproduct durch Verseifung entstehende Phtalimidoäthylbrommalonsäure verliert beim Erhitzen ein Molekül Kohlensäure. Wird die so entstehende γ-Phtalimido-α-brombuttersäure,

$$C_6H_4(CO)_2N.CH_2.CH_2.CHBr.CO_2H$$

mit Ammoniak behandelt, so resultirt die entsprechende γ-Phtalimido-α-aminobuttersäure,

$$C_6H_4(CO)_2N.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO_2H,$$

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 75, 1054 [1889].

[2]) Diese Berichte 34, 454 [1901]. [3]) Diese Berichte 24, 2449 [1891].

welche beim Erhitzen mit starker Salzsäure in Phtalsäure und α,γ-Diaminobuttersäure,

$$CH_2.CH_2.CH.COOH$$
$$NH_2 \qquad NH_2$$

zerfällt.

Letztere zeigt, wie leicht begreiflich, grosse Aehnlichkeit einerseits mit der von Klebs [1]) dargestellten Diaminopropionsäure und andererseits mit dem Ornithin, zwischen denen sie nach ihrer Structur die Mitte hält.

Phtalimidoäthyl-malonsäurediäthylester.

Aschan hat die Verbindung in farblosen, bei 42—44° schmelzenden Blättchen oder Prismen erhalten. Die Ausbeute an diesem reinen Product ist aber nach meiner Erfahrung so ausserordentlich schlecht, dass für die weiteren Versuche das ölige Präparat verwandt werden musste. Zur Bereitung desselben wurden zunächst genau nach der Vorschrift von Aschan 12 g Natrium in 120 ccm Alkohol gelöst, nach dem Abkühlen 100 g Malonsäureester und dann 100 g käufliches β-Bromäthylphtalimid zugegeben, 4 Stdn. am Rückflusskühler gekocht, Alkohol und unveränderter Malonsäureester mit Wasserdampf abdestillirt und das dicke Oel ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde der Rückstand 5 Mal mit je 600 ccm Ligroïn (Sdp. 55—65°) etwa ½ Stde. am Rückflusskühler ausgekocht, die vereinigten Ligroïnauszüge verdampft und zur Entfernung des Lösungsmittels das auf dem Wasserbade erwärmte Oel mehrere Stunden mit einem getrockneten Luftstrom behandelt. Das so erhaltene, braune, in der Kälte zähflüssige Präparat, dessen Menge durchschnittlich 70 — 75 g betrug, diente für die Bereitung des

β-Phtalimidoäthyl-brommalonsäurediäthylesters.

100 g des zuvor erwähnten syrupösen Phtalimidoäthylmalonsäureesters werden in 500 ccm Chloroform gelöst, mit 60 g Brom vermischt und dem Tageslicht ausgesetzt. Je nach der Intensität des Letzteren verläuft die Reaction verschieden rasch, erfordert aber gewöhnlich 2—3 Tage. Da das Brom im kleinen Ueberschuss vorhanden ist, so tritt keine völlige Entfärbung ein. Schliesslich wird mit Wasser geschüttelt, durch schweflige Säure entfärbt und die abgehobene Chloroformlösung verdampft. Löst man den Rückstand, der durch das Eindampfen wieder etwas braun geworden ist, in der gleichen Menge heissem Alkohol und kühlt auf — 20° ab, so fällt der Phtalimidoäthylbrommalonsäureester in Gestalt farbloser Krystalle aus. Die Ausbeute betrug 70 g, was etwa 57 pCt. der Theorie, berechnet auf

[1]) Diese Berichte 26, 2264 [1893] und Zeitschr. für physiol. Chem. 19, 301.

den Phtalimidoäthylmalonsäureester, oder 32 pCt., berechnet auf das ursprüngliche Bromäthylphtalimid, entspricht. Für die Analyse wurde die Substanz nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2268 g Sbst.: 0.1029 g AgBr. — 0.2008 g Sbst.: 0.3663 g CO_2, 0.0803 g H_2O. — 0.2002 g Sbst.: 0.3653 g CO_2, 0.0784 g H_2O.

$C_{17}H_{18}O_6NBr$. Ber. C 49.51, H 4.37, Br 19.42.
Gef. » 49.75, 49.76, » 4.44, 4.35, » 19.34.

Die Verbindung schmilzt bei 76 — 78° (corr.) und zersetzt sich gegen 220 — 230° unter Gasentwickelung und Braunfärbung. In Alkohol löst sie sich sehr leicht und krystallisirt daraus in schönen, farblosen, abgestumpfen Prismen. In Chloroform ist sie äusserst leicht löslich, weniger in Aether, und in Ligroïn recht schwer löslich. Von alkoholischem Kali wird sie sofort unter Abscheidung von Bromkalium zersetzt.

γ-Phtalimido-α-brombuttersäure, $C_6H_4(CO)_2N.CH_2.CH_2.CHBr.CO_2H$.

Zur Verseifung werden 50 g des Phtalimidoäthylbrommalonsäureesters mit 250 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Einschlussrohr 3 Stunden auf 50 — 55° erhitzt, nach dem Abkühlen das Rohr geöffnet, der Inhalt in einen Kolben gegossen, allmählich auf 50° erwärmt, zuletzt unter Durchsaugen eines Luftstromes, damit das Bromäthyl und die Hauptmenge des Bromwasserstoffs verjagt werden, und schliesslich in Eis abgekühlt. Dabei fällt eine schwach gelb gefärbte, dicke Krystallmasse aus, welche auf Glaswolle stark abgesaugt, dann auf porösen Thonplatten und zuletzt auf dem Wasserbade getrocknet wird. Zur Reinigung löst man in warmem Aether, kocht mit etwas Thierkohle und fällt die eingeengte ätherische Lösung mit Petroläther. Das anfangs ausgeschiedene Oel erstarrt bald und bildet dann eine schöne, farblose Krystallmasse. Die Mutterlauge lieferte beim Eindampfen noch eine zweite, kleinere Krystallisation. Die Gesammtausbeute betrug 41 g. Dies Product besteht unzweifelhaft zum grössten Theil aus Phtalimidoäthylbrommalonsäure, wurde aber nicht analysirt. Zur Ueberführung in die Monocarbonsäure erhitzt man das Präparat etwa ¾ Stunden in einem Bade auf 140—150°, wobei es durch Entwickelung von Kohlensäure stark aufschäumt und schliesslich völlig schmilzt. Der braune Rückstand, welcher beim Abkühlen krystallinisch erstarrt, wird noch heiss in ziemlich viel Aether gegossen, um ihn leichter zu lösen. Wird die durch Kochen mit Thierkohle entfärbte ätherische Flüssigkeit eingeengt und schliesslich mit Petroläther versetzt, so fällt die Phtalimidoäthylbrombuttersäure als weisse Krystallmasse aus. Die Ausbeute betrug 34 g oder 89 pCt. der Theorie, berechnet auf den angewandten Phtalimidoäthylbrommalonsäureester. Das

Präparat ist für die weitere Verarbeitung rein genug. Für die Analyse wurde es in 4½ Theilen kochendem Benzol gelöst und bis zur Trübung Petroläther zugesetzt. Es schied sich dann in flachen Tafeln ab, welche bei 109° getrocknet wurden.

0.2244 g Sbst.: 0.1360 g AgBr. — 0.2002 g Sbst.: 0.3415 g CO_2, 0.0586 g H_2O. — 0.2165 g Sbst.: 8.8 ccm N (24°, 768 mm).

$C_{12}H_{10}O_4NBr$. Ber. C 46.15, H 3.21, N 4.49, Br 25.64.
Gef. » 46.52, » 3.25, » 4.61, » 25.79.

Die Verbindung schmilzt nach vorherigem Sintern bei 154—156° (corr.). Sie löst sich sehr leicht in Aceton, Chloroform, Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heissem Wasser, schwer in Ligroïn. Ammoniak und Natronlauge lösen die Säure schon in der Kälte sehr leicht.

Einwirkung von Ammoniak auf Phtalimidobrombuttersäure.

Wasserfreies, flüssiges Ammoniak löst bei gewöhnlicher Temperatur die gebromte Säure leicht und substituirt das Halogen so schnell, dass die Reaction nach etwa 12 Stunden beendet ist. Dabei entsteht, neben anderen Producten, das Phtalylderivat der α-γ-Diaminobuttersäure, $C_6H_4(CO)_2N.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$. Um dasselbe zu isoliren, wurde das Ammoniak verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit gelbem Bleioxyd bis zur völligen Ausfällung des Halogens gekocht, dann das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und zur Krystallisation verdampft. Für die Analyse war das Präparat 1½ Stunden bei 109° getrocknet.

0.1023 g Sbst.: 0.2174 g CO_2, 0.0487 g H_2O.

$C_{12}H_{12}O_4N_2$. Ber. C 58.06, H 4.84.
Gef. » 57.96, » 5.29.

Die Substanz schmilzt beim raschen Erhitzen im Capillarrohr gegen 197° unter Zersetzung und krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem sie ziemlich schwer löslich ist, beim Erkalten in kleinen, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigten Blättchen. Da die Ausbeute wenig befriedigend und die Anwendung des flüssigen Ammoniaks ausserdem unbequem war, so wurden grössere Versuche mit wässrigem Ammoniak ausgeführt.

15 g Phtalimidobrombuttersäure wurden mit 75 ccm bei 0° gesättigtem Ammoniak im Einschlussrohr 12 Stunden auf 50—55° erwärmt, dann die schwach gelb gefärbte Lösung unter vermindertem Druck im Wasserbade verdampft, wobei der anfänglich syrupartige Rückstand allmählich krystallinisch wird. Ich halte es für wahrscheinlich, dass die ammoniakalische Lösung das Salz der entsprechenden Phtalaminosäure enthält, und dass dieses allmählich durch die Wärme in die krystallisirende Phtalyldiaminobuttersäure verwandelt wird.

Der Rückstand wird in warmem Wasser gelöst, in einer Schale auf dem Wasserbade bis zur reichlichen Krystallisation eingeengt und auf 0° abgekühlt. Das abgesaugte Product muss zur völligen Entfernung des Halogens nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Die Mutterlaugen werden wieder zur Trockne verdampft und das ausgeschiedene Product auf die gleiche Art behandelt. Die Ausbeute betrug 5.5—6 g oder ungefähr 50 pCt. der Theorie.

Das Präparat zeigte ganz ähnliche Eigenschaften wie das mit flüssigem Ammoniak dargestellte, gab aber bei der Analyse 1 pCt. Kohlenstoff zu wenig.

0.1726 g Sbst.: 0.3611 g CO_2, 0.0805 g H_2O. — 0.2064 g Sbst.: 19.7 ccm N (24°, 760 mm).

$C_{12}H_{13}O_4N_2$. Ber. C 58.06, H 4.84, N 11.29.
Gef. » 57.06, » 5.18, » 10.71.

α,γ-Diaminobuttersäure, $NH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$.

Zur Verseifung wird die zuvor beschriebene Phtalylverbindung mit der 12 fachen Gewichtsmenge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 im Einschlussrohr 12 Stunden bei 100° geschüttelt, dann der Rohrinhalt mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, von der auskrystallisirten Phtalsäure abfiltrirt, auf dem Wasserbade zur Krystallisation verdampft und der Rückstand nach Zusatz von wenig Wasser so lange ausgeäthert, bis die Phtalsäure ganz entfernt ist. Man verdampft dann wieder auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation und fällt das Hydrochlorat der Diaminobuttersäure vollends mit Alkohol und Aether. Das krystallinische Präparat ist nur schwach gelb, die Ausbeute beträgt 85—90 pCt. der Theorie.

Zur Verwandlung in die freie Diaminosäure wird das Hydrochlorat in etwa 20 Theilen kaltem Wasser gelöst, mit einem kleinen Ueberschuss von frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt, das Filtrat vorsichtig mit Salzsäure versetzt, bis gerade alles gelöste Silber wieder gefällt ist, und die nach dem Schütteln mit Thierkohle abermals filtrirte Lösung unter vermindertem Druck bei möglichstem Ausschluss von kohlensäurehaltiger Luft verdampft. Es hinterbleibt dabei ein zuerst syrupöser Rückstand, welcher nach dem Durchrühren mit Alkohol allmählich krystallinisch erstarrt. Das Präparat ist wegen seiner Hygroskopicität und wegen des kaum vermeidlichen Gehaltes an Kohlensäure für die Analyse nicht geeignet. Es ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Holzgeist dagegen ausserordentlich schwer löslich. Noch weniger wird es von Aether oder Ligroïn aufgenommen. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und zieht rasch Kohlensäure an. Die feste Substanz zersetzt sich beim Erhitzen. Von den Verbindungen mit Säuren ist das neutrale Oxalat am schönsten. Es

krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in schönen, farblosen, häufig flächenreichen Tafeln, welche in wässriger Lösung neutrale Reaction zeigen.

Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei zweistündigem Erhitzen auf 109° ihr Krystallwasser ab.

0.4342 g Sbst.: 0.0424 g H_2O.

$(C_4H_{10}O_2N_2)_2.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Ber. H_2O 9.95. Gef. H_2O 9.77.

Die bei 109° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0.1759 g Sbst.: 0.2371 g CO_2, 0.1105 g H_2O. — 0.1435 g Sbst.: 21.4 ccm N (21°, 762 mm).

$(C_4H_{10}O_2N_2)_2.C_2H_2O_4$. Ber. C 36.81, H 6.75, N 17.18.
Gef. » 36.76, » 6.98, » 17.02.

Das wasserhaltige Salz schmilzt, ebenso wie das getrocknete, gegen 219° (corr.) unter lebhafter Zersetzung. Es ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem aber so schwer löslich, dass es aus einer 10-procentigen Lösung beim Abkühlen in Eis bald ausfällt.

Die Salze mit Salpeter-, Schwefel- und Salz-Säure sind in Wasser äusserst leicht, in Alkohol aber sehr schwer löslich. Auch das Chloroplatinat ist sehr leicht löslich, während das Aurochlorat sich rasch zersetzt. Phosphorwolframsäure erzeugt in der verdünnten schwefelsauren Lösung einen körnigen weissen Niederschlag, der sich in der Hitze in erheblicher Menge löst, beim Abkühlen rasch als schwere Krystallmasse wieder ausfällt und weder in überschüssiger Schwefelsäure noch Phosphorwolframsäure löslich ist. Quecksilberchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung einen flockigen weissen Niederschlag. Das Kupfersalz, in der gewöhnlichen Weise bereitet, löst sich in Wasser äusserst leicht und mit tiefblauer Farbe.

Dibenzoyl-α.γ-Diaminobuttersäure,

$$\begin{array}{ll} CH_2.CH_2.CH.COOH & \\ C_6H_5.CO.NH & NH.CO.C_6H_5 \end{array}$$

Ebenso wie bei den Monoaminosäuren ist auch hier zur Erzielung einer guten Ausbeute bei der Benzoylirung ein erheblicher Ueberschuss von Benzoylchlorid, das Drei- bis Vier-Fache der Theorie, anzuwenden. Man löst die Diaminosäure oder ihr Hydrochlorat in Wasser und fügt dann abwechselnd unter kräftigem Schütteln in kleinen Portionen Benzoylchlorid und soviel Natronlauge hinzu, dass die Reaction schwach alkalisch bleibt. Zum Schluss wird die alkalische Lösung mit Thierkohle geklärt, das Filtrat mit Salzsäure übersättigt, der Niederschlag nach längerem Stehen getrocknet und zur Entfernung der Benzoësäure zuerst mit Ligroïn und später mit Wasser ausgekocht. In der Hitze bildet die zurückbleibende Dibenzoyldiaminobuttersäure ein Oel, welches aber beim Abkühlen sofort erstarrt. Sie wird in heissem Alkohol gelöst. Aus der etwas eingeengten Flüssigkeit krystallisirt sie beim längeren Stehen in kleinen, meist zu kuge-

ligen Aggregaten vereinigten Nädelchen, welche für die Analyse bei 109° getrocknet wurden.

0.1478 g Sbst.: 0.3573 g CO_2, 0.0759 g H_2O. — 0.2017 g Sbst.: 15 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{18}H_{18}O_4N_2$. Ber. C 66.26, H 5.52, N 8.59.
Gef. » 65.93, » 5.71, » 8.38.

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 200—201° (corr.), in heissem Alkohol ist sie sehr leicht löslich, sehr schwer in Wasser und Aether und unlöslich in Ligroin.

Bei diesen Versuchen erfreute ich mich der Hülfe des Hrn. Dr. F. Bethmann, wofür ich ihm besten Dank sage.

445. Julius Sand: Morpholin aus Aethylen mittelst der Quecksilberäthyläthersalze.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. August 1901.)

Die Einwirkung von Aethylen auf Mercurisalze ist in diesen Berichten von K. A. Hofmann[1]) und dem Verfasser ausführlich beschrieben worden. Wir erhielten zwei Reihen von Salzen, die wir als Aethanolsalze: $CH_2.(OH).CH_2.Hg.R$, und Aetherquecksilbersalze: $R.Hg.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.Hg.R$, unterschieden.

Die vollkommene Berechtigung dieser Formulirung geht auch aus den neuerdings aufgefundenen Thatsachen hervor.

Das sehr leicht zugängliche Quecksilberätherjodid, $C_4H_8OHg_2J_2$, lieferte nämlich mit Jod in fast quantitativer Ausbeute einen Dijodäthyläther, für den die Formel $J.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.J$ aufgestellt wurde[2]).

Da es nun glückte, von dieser Jodverbindung aus in glatter Weise zum Knorr'schen Morpholin[3]): $O<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>NH$, zu gelangen, so war die Constitution des Dijodäthers bewiesen und damit das Vorhandensein der Aethergruppe $.C_2H_4.O.C_2H_4.$ in den Quecksilberäthersalzen völlig sichergestellt[4]).

---

[1]) Diese Berichte 33, 1340–1353; 2692—2695 [1900].

[2]) Diese Berichte 34, 1391 [1901].

[3]) Diese Berichte 22, 2084 [1889]; 30, 909 und 915 [1897].

[4]) Hr. Einar Biilmann sah sich seinerzeit veranlasst, die Existenz der Quecksilberäthersalze zu bezweifeln. Diese Berichte 33, 1648 [1900]. cf. diese Berichte 33, 2694 [1900].

Zur Ueberführung des Dijodäthers in Morpholin diente das Marckwald'sche Benzolsulfamidverfahren zur Darstellung secundärer Amine[1]). W. Marckwald und Chain haben kürzlich eine sehr bequeme Morpholinsynthese veröffentlicht[2]). Ihnen lieferte das Kuppelungsproduct von *p*-Toluolsulfamid mit Bromäthyl-β-naphtyläther bei der Spaltung mit Salzsäure quantitativ die Knorr'sche Ringbase.

Im Einverständniss mit Hrn. Prof. W. Marckwald theile ich im Folgenden meine Beobachtungen mit.

Beim Erhitzen von *p*-Toluolsulfamid mit Dijodäther und alkoholischem Kali erhält man unter Ringschliessung das *p*-Toluolsulfomorpholinamid:

$$CH_3.C_6H_4.SO_2.N<\begin{matrix}H\\H\end{matrix} + \begin{matrix}J.CH_2.CH_2\\J.CH_2.CH_2\end{matrix}>O + 2KOH$$

$$= CH_3.C_6H_4.SO_2.N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>O + 2KJ + 2H_2O.$$

Beim Erhitzen dieses Amides mit Salzsäure entsteht *p*-Toluolsulfosäure und salzsaures Morpholin. Letztere Base wurde durch Schmelzpunkt und Analyse vom Chlorhydrat, Chloroplatinat und Pikrat sicher identificirt.

p-Toluolsulfomorpholinamid und Morpholin.

Man löst 150 g gelbes Quecksilberoxyd in 550 g einer 30-procentigen Schwefelsäure in der Hitze, trägt in die Lösung noch circa 100 g Quecksilberoxyd ein und digerirt eine Stunde auf dem Wasserbade. Dann filtrirt man von dem basischen Mercurisulfat ab. Leitet man in diese Lösung Aethylen ein, so beginnt fast sofort Ausscheidung des weissen Sulfates, das als Ausgangsmaterial für die Aethyläthersalze dient[3]). Schon nach 7—8 Stunden ist die Reaction beendigt, man saugt den weissen Niederschlag ab, wäscht mit wenig kaltem Wasser nach und verreibt den feuchten Niederschlag mit 15-procentiger Natronlauge. Es bleibt nur ein geringer, schwarzer Rückstand; der filtrirte, alkalische Auszug wird mit 100 g Jodkalium in wässriger Lösung gefällt. Das in reichlichster Menge ausfallende Jodid wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in grossen Kolben so lange mit 15-procentiger Aetzlauge gekocht, bis fast alles in der kochenden Lauge sich gelöst hat. Die abgegossene Lösung scheidet beim Abkühlen das Quecksilberäthylätherjodid, $C_4H_8OHg_2J_2$, als grobes Krystallmehl ab, das sich nun leicht auswaschen und trocknen lässt.

Ausbeute 180 g.

---

[1]) Diese Berichte 31, 3261 [1898]. [2]) Diese Berichte 34, 1157 [1901].
[3]) Diese Berichte 33, 1351, 2694 [1900]; 34, 1391 [1901].

Aus dem Quecksilberätherjodid erhält man den Dijodäther, $C_4H_8OJ_2$, in einer Ausbeute von 90—95 pCt. nach der früheren Vorschrift (diese Berichte 34, 1391 [1901]). Er wird durch Wasserdampfdestillation unter Zusatz von etwas Natronlauge als völlig farbloses Oel gewonnen.

Man erhitzt nun *p*-Toluolsulfamid (1 Mol.) mit reinem Dijodäther (1 Mol.) und zunächst der einem Molekül KOH entsprechenden Menge höchstens 3-procentiger, alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler, bis die alkalische Reaction verschwunden ist, und setzt dann allmählich noch die einem zweiten Molekül KOH entsprechende Menge Aetzlauge zu.

Wenn die Flüssigkeit nahezu neutral reagirt, verdampft man den Alkohol und behandelt den Rückstand mit Kalilauge. Es geht der geringe Ueberschuss des *p*-Toluolsulfamids in Lösung, das alkaliunlösliche *p*-Toluolsulfomorpholinamid wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Sprit umkrystallisirt.

Man erhält so das *p*-Toluolsulfomorpholinamid in oft 2 cm langen, glasglänzenden Prismen vom Schmp. 147° (ohne Zersetz.).

Ausbeute 85 pCt. der Theorie.

0.1649 g Sbst.: 0.3299 g CO_2, 0.100 g H_2O. — 0.1972 g Sbst.: 10.8 ccm N (18°, 723 mm).

$C_{11}H_{15}O_3NS$. Ber. C 54.77, H 6.22, N 5.81.
Gef. » 54.56, » 6.73, » 6.02.

Bei Anwendung einer stärkeren, alkoholischen Kalilauge erhält man ausserdem noch ein ölförmiges, alkaliunlösliches Amid.

Das Amid vom Schmp. 147° wurde mit 25-procentiger Salzsäure auf 170° erhitzt, bis alles gelöst war, dann der Röhreninhalt alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Die übergetriebene Base besass die Eigenschaften des Knorr'schen Morpholins[1]):

Das Wasserdampfdestillat wurde mit Salzsäure eingedampft, der Rückstand in einigen Tropfen Alkohol gelöst und die klare Lösung mit Aether gefällt. Das ausfallende Chlorhydrat schmilzt ohne Zersetzung bei 175—176°. Morpholinchlorhydrat schmilzt nach Knorr bei 174—177°.

Durch Vereinigung alkoholischer Lösungen des erhaltenen Chlorides mit alkoholischer Platinchloridlösung erhält man das Morpholinchloroplatinat in gelben Krystallen.

Die Verbindung färbt sich unter Aufschäumen bei 208° schwarz (Knorr 210°).

0.091 g Sbst.: 0.0302 g Pt.

$C_8H_{20}O_2N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 33.37. Gef. Pt 33.19.

[1]) Ann. d. Chem. 301, 1 [1898].

Ein anderer Theil des Chlorides wurde mit sehr starker Kalilauge versetzt, die Base in Aether aufgenommen und die filtrirte ätherische Lösung mit ätherischer Pikrinsäure gefällt.

Das Pikrat krystallisirte aus Alkohol in schönen, nadelförmigen Prismen mit schiefen Endflächen. Constanter Schmp. 146—148°. Nach Knorr schmilzt $O<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>NH.C_6H_3O_7N_3$ bei 145—147°.

0.096 g Sbst.: 16.2 ccm N (23°, 713 mm).

$C_{10}H_{12}O_8N_4$. Ber. N 17.72. Gef. N 17.80.

Durch diese glatte Ueberführbarkeit des Dijodäthers in Morpholin, ist die im Voraus angenommene Constitution des Dijodäthers bewiesen, und damit hat die von K. A. Hofmann[1]) und dem Verfasser aufgestellte Formel der Quecksilberätherverbindungen:

$$R.Hg.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.Hg.R,$$

sichere experimentelle Bestätigung gefunden.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf *symm.* Dijodäthyläther konnte das Morpholin selbst nicht erhalten werden. In Form ihres Pikrates wurde eine tertiäre Base isolirt, die jedenfalls einen Morpholinring enthält. Auch das Chloroplatinat einer quaternären Base wurde rein, aber in geringer Menge erhalten. Die schlechte Ausbeute an basischen Substanzen deutet darauf hin, dass der Dijodäther nach Art der höheren Jodalkyle mit Ammoniak unter Jodwasserstoffabspaltung ungesättigte Substanzen, vielleicht Divinyläther, erzeugt.

10 g Dijodäther, $C_4H_8OJ_2$, wurden mit 7 g einer 25-procentigen Ammoniakflüssigkeit auf 120° erhitzt. Nach 3 Stunden ist aller Dijodäther verschwunden. Die mit Krystallen durchsetzte wässrige Lösung wird zur Entfernung der Hauptmenge des Ammoniaks mit einer kalt gesättigten, wässrigen Aetzkalilösung 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Man bläst nun die Basen mit Wasserdampf über. Die aus dem Destillate erhaltenen Chlorhydrate lösen sich in wenig absolutem Alkohol auf. Aus den Chloriden wurden die Basen frei gemacht und ihre ätherische Lösung mit ätherischer Pikrinsäure versetzt. Die zunächst ölige Pikratfällung wird bald fest. Beim Behandeln mit wenig heissem Methylalkohol geht der grössere Theil der Fällung in Lösung, der zurückbleibende Theil wurde nicht näher untersucht. Das in Lösung gegangene Pikrat erhält man nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol völlig einheitlich in grossen, gelben Nadeln vom constanten Schmp. 123°.

[1]) Diese Berichte 33, 1342 [1900].

Der Analyse zu Folge, liegt dem Pikrat das durch Einwirkung von zwei Molekülen Ammoniak auf drei Moleküle Dijodäther entstehende, alkylirte Morpholin,

$$O<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>N.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.N<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>O,$$

zu Grunde. Das pikrinsaure Salz dieser Base hat die Zusammensetzung

$$(C_{12}H_{24}O_3N_2) + 2C_6H_3O_7N_3.$$

0.160 g Sbst.: 0.2374 g CO_2, 0.0655 g H_2O. — 0.0943 g Sbst.: 13.8 ccm N (18°, 715 mm).

$C_{24}H_{30}O_{17}N_8$. Ber. C 41.02, H 4.27, N 15.95.
Gef. » 40.46, » 4.55, » 15.80.

Andererseits wäre es bei dem niedrigen Schmelzpunkt des Pikrates nicht unmöglich, es als das Salz der Base

$$O<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>N.CH_2.CH_2.OH$$

aufzufassen.

Die Analysenzahlen stimmen ebenso gut auf das Pikrat dieser Base, bei deren Bildung man Hydrolyse eines Moleküls Dijodäther annehmen müsste.

446. Julius Sand: Cyclische Quecksilberkohlenstoffverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. August 1901.)

Quecksilberoxydsalze liefern mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Aethylen, Propylen, und mit ungesättigten Alkoholen, wie Allylalkohol, je zwei Reihen von Verbindungen. Die einen enthalten alkoholische Hydroxylgruppen (Aethanol-, Propanol-, Butanol-Quecksilbersalze, Quecksilberpropylenglykole), die anderen aber leiten sich von einfachen oder complicirten Aethern ab (Quecksilberäthyläther- und Quecksilberdipropylenoxyd-Salze)[1]).

Nun wurde bei Versuchen, aus diesen verschiedenen Substanzen durch Reductionsmittel Verbindungen des einwerthigen Quecksilbers zu erhalten, gefunden, dass die niedrig molekularen, aus Aethylen und Allylalkohol darstellbaren, hydroxylhaltigen Quecksilberäthanol- und Quecksilberpropylenglykol-Salze sich gegen alkalische Zinnchlorür-

[1]) K. A. Hofmann u. J. Sand, diese Berichte 33, 1340—1363, 2692—2700 [1900]; diese Berichte 34, 1385 [1901].

lösung[1]) ganz anders verhalten, als die höher molekularen, quecksilbersubstituirten Aether.

Es hat sich ergeben, dass die Aetherderivate durch das Dimroth'sche Reductionsmittel zunächst in gefärbte Mercuroverbindungen übergeführt werden.

Behandelt man eine alkalische Lösung von Aetherquecksilberbromid, $Br.Hg.C_2H_4.O.C_2H_4.Hg.Br$, mit alkalischer Stannitlösung, so werden die zwei Bromatome losgelöst, und es fällt die blauschwarze Mercuroverbindung

$$O:(C_2H_4)_2:Hg_2$$

aus. Erhitzt man nun diese Mercurosubstanz $C_4H_8OHg_2$ mit absolutem Aether oder Benzol auf 140°, so tritt Zerfall ein in metallisches Quecksilber und in eine prachtvoll krystallisirende, farblose, in organischen Solventien lösliche Mercuriverbindung, der man nach Entstehung und Analyse nur die morpholinartige, ringförmige Structur

$$O<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>Hg \text{ oder kürzer } O:(C_2H_4)_2:Hg$$

zuschreiben kann.

Die Substanz enthält das Quecksilber in sehr fester Bindung, denn sie bleibt beim Kochen mit Jodkaliumlösung, Kalilauge und sogar wässrigem Cyankalium völlig unverändert und wird nur von rauchender Salzsäure — die alle sauerstoffhaltigen, organischen Quecksilberverbindungen zerstört — unter Aethylenentwickelung rückstandlos gelöst.

In Analogie mit dem ringförmigen Diäthylenoxyd könnte man für die Substanz C_4H_8OHg den Namen »Quecksilberdiäthylenoxyd« wählen.

Eine benzolische oder alkoholische Lösung des Quecksilberdiäthylenoxydes reagirt vollkommen neutral gegen Pflanzenfarbstoffe. Trotzdem giebt eine solche Lösung complicirt zusammengesetzte Fällungen beim Vermischen mit ätherischen Lösungen von Quecksilberchlorid und Pikrinsäure.

Ganz ähnlich gestaltet sich die Einwirkung von alkalischer Zinnchlorürlösung auf die von einem cyclischen Aether sich ableitenden Quecksilberdipropylenoxydsalze.

Beim Vermischen einer alkalischen Lösung von Quecksilberdipropylenoxydbromid, $C_6H_{10}O_2Hg_2Br_2$, mit dem Reductionsmittel erfolgt Ausscheidung eines leuchtend zinnoberrothen Körpers, der sehr lichtempfindlichen Mercuroverbindung $C_6H_{10}O_2Hg_2$.

---

[1]) cf. Dimroth, Habilitationsschrift, Tübingen [1900] und diese Berichte 34, 1394 [1901].

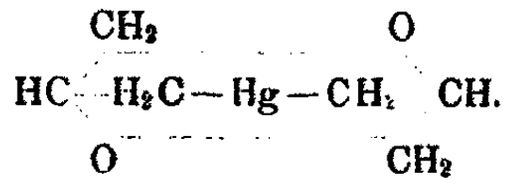
Sie wurde ca. 10 Stunden lang der Einwirkung des directen Sonnenlichtes ausgesetzt. Die belichtete, hellgrau gefärbte Substanz lässt unter dem Mikroskop ausgeschiedene Quecksilbertröpfchen erkennen und giebt dann an trocknes Benzol eine weisse, krystallisirte Mercuriverbindung ab, deren Analyse die erwartete Formel $C_6H_{10}O_2Hg$ bestätigte.

Die Entstehung dieser benzollöslichen Substanz lässt sich — unter Vorbehalt — durch das folgende Schema ausdrücken:

Dem Quecksilberdipropylenoxydbromid, $C_6H_{10}O_2Hg_2Br_2$, kommt die Constitutionsformel I zu [1]). Dieses Salz verliert zwei Atome Brom, dann ein Quecksilberatom, und es tritt in dem Kohlenstoff-Sauerstoff-Sechsring eine *p*-Verkettung auf. Darnach kann man der Verbindung $C_6H_{10}O_2Hg$ die Formel II zuschreiben.

$$Br.Hg.CH_2.CH<\begin{matrix}CH_2.O\\O.CH_2\end{matrix}>CH.CH_2.Hg.Br.$$

I. Quecksilberdipropylenoxydbromid.



II. Mercuriverbindung $C_6H_{10}O_2Hg$.

Die benzollösliche Mercuriverbindung $C_6H_{10}O_2Hg$ verhält sich wie ein Homologes des Quecksilberdiäthylenoxydes. Die Lösungen beider Substanzen in Benzol werden von Aceton gefällt, beide geben in benzolischer Lösung mit ätherischem Quecksilberchlorid und Pikrinsäure-Aether-Lösung krystallinische Fällungen. Auf Grund dieser Thatsachen und der ganzen Art der Entstehung des Körpers $C_6H_{10}O_2Hg$ ist man wohl vorläufig berechtigt, ihm die eigenthümliche Ringformel II zuzuschreiben.

Die Alkoholquecksilbersalze, z. B. Quecksilberäthanol- und Quecksilberpropylenglykol-Salze, werden von alkalischer Zinnchlorürlösung zwar leicht in Mercuroverbindungen verwandelt (es treten anfangs rothviolette Fällungen auf), aber diese verlieren schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch die Hälfte des Quecksilbers und gehen über in Quecksilberdialkohole, z. B. in $Hg(C_2H_4.OH)_2$.

Diese Quecksilberdialkohole sind flüchtige, giftige, nicht krystallisirende Verbindungen, die nicht näher untersucht wurden.

[1]) Diese Berichte 34, 1387 [1901].

Quecksilberdiäthylenoxyd, C_4H_8OHg.

Man löst reines Quecksilberätherbromid[1]), $Br.Hg.C_2H_4.O.C_2H_4.Hg.Br$, in 10-procentiger Kalilauge und fügt zu dieser Lösung filtrirte, alkalische Stannitlösung, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Die grauviolette Fällung wird durch Decantiren völlig ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Man erhält in nahezu quantitativer Ausbeute die Mercuroverbindung

$$O:(C_2H_4)_2:Hg_2.$$

0.3795 g Sbst.: 0.1355 g CO_2, 0.0605 g H_2O. — 0.3657 g Sbst. (mit CaO geglüht): 0.307 g Hg.

$C_4H_8OHg_2$. Ber. C 10.16, H 1.69, Hg 84.74.
Gef. » 9.74, » 1.77, » 83.96.

Die Substanz sintert von 80° stark zusammen und schmilzt sehr undeutlich zwischen 140° und 150°.

Der grauschwarze Körper ist unlöslich in Wasser, Alkalilauge und organischen Solventien; mit rauchender Salzsäure liefert er Aethylen und Quecksilberchlorür. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Quecksilberdiäthylenoxydes gewinnt man ihn genügend rein durch Fällen der alkalischen Lösung des Aethylen-Mercurisulfat-Niederschlages[1]) mit alkalischer Zinnchlorürlösung.

Man überschichtet 4—5 g der grauen Substanz im Rohr mit trocknem Aether oder Benzol und erhitzt einige Stunden auf 140°. Nach dem Erkalten finden sich im Rohr grosse Quecksilbertropfen, und die überstehende Flüssigkeit ist mit sehr langen, farblosen, papierdünnen Prismen vollständig durchsetzt.

Die Krystalle werden abgesaugt und zweimal aus heissem Benzol umkrystallisirt. Man erhält sehr lange, feine, silberglänzende Nadeln von eigenthümlichem Geruch. Ausbeute ca. 60 pCt. Das Quecksilberdiäthylenoxyd[2]), $O<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>Hg$, schmilzt bei 145°.

0.1332 g Sbst.: 0.08525 g CO_2, 0.0362 g H_2O. — 0.2414 g Sbst.: 0.205 g HgS. — 0.1668 g Sbst.: 0.1421 g HgS. — 0.2842 Sbst. (mit CaO geglüht): 0.2079 g Hg.

C_4H_8OHg. Ber. C 17.64, H 2.94, Hg 73.53.
Gef. » 17.46, » 3.02, » 73.21, 73.44, 73.15.

Das Quecksilberdiäthylenoxyd ist unlöslich in Wasser, Alkalilauge und verdünnten Mineralsäuren, leicht löslich in warmem Benzol, Toluol und Alkohol, schwer löslich in Aether, sehr schwer löslich in

---

[1]) Vergl. die vorhergehende Mittheilung. Die alkalische Lösung des $C_2H_4,HgSO_4$-Niederschlages wird mit Bromkalium versetzt und mit Kohlensäure gesättigt. Ausbeute 160 g $C_4H_8OHg_2Br_2$.

[2]) Es soll versucht werden, durch geeignete Eliminirung des Quecksilbers daraus Tetrahydrofuran darzustellen.

Aceton. Der Körper wird aus seiner benzolischen Lösung mittels Aceton ausgefällt. Grosse Krystalle erzielt man aus heissem Toluol.

Die Verbindung enthält das Quecksilber in vollständig maskirter Form, denn Kalilauge, Jodkalium- und Cyankalium-Lösung wirken selbst bei langem Kochen nicht auf den Körper ein. Bemerkenswerth ist besonders die Beständigkeit gegen das letztere Reagens; denn Quecksilberäthanol- und Quecksilberäthyläther-Salze werden schon beim gelindesten Erwärmen mit Cyankaliumlösung sofort unter Aethylenentbindung zersetzt.

Nur rauchende Salzsäure zerstört das Quecksilberdiäthylenoxyd: es erfolgt unter quantitativer Aethylenentwickelung klare Auflösung.

0.134 g Sbst. (im CO_2-Strom mit luftfreier 39-proc. Salzsäure): 26.2 ccm C_2H_4 (24°, 712 mm).

C_4H_8OHg. Ber. C_2H_4 20.58. Gef. C_2H_4 20.50.

Eine kalte Benzollösung des Körpers C_4H_8OHg giebt Niederschläge mit ätherischen Lösungen von Quecksilberchlorid und Pikrinsäure.

Mit Quecksilberchlorid entsteht das Doppelsalz $C_4H_8OHg + 2HgCl_2$ [1]), denn Natronlauge scheidet aus der Verbindung gelbes Quecksilberoxyd aus.

0.1985 g Sbst.: 0.0452 g CO_2, 0.0205 g H_2O.

$C_4H_8OCl_4Hg_3$. Ber. C 5.89, H 0.98.
Gef. » 6.21, » 1.14.

Das Vereinigungsproduct von Quecksilberdiäthylenoxyd mit Pikrinsäure hat complicirte Zusammensetzung (gefunden C 19.50, H 2.41, N 5.96). Es lässt sich nur schwierig aus Alkohol umkrystallisiren. Zersetzungspunkt 80°. Zerfällt mit Kalilauge in das Ausgangsmaterial und Kaliumpikrat.

Aus der Existenz dieses Pikrates muss man nicht auf basische Eigenschaften der Verbindung C_4H_8OHg schliessen.

Quecksilberdipropylenoxydsalze mit alkalischer Zinnchlorürlösung.

Fügt man zu einer klaren, alkalischen Lösung von Quecksilberdipropylenoxydbromid [2]), $C_6H_{10}O_2Hg_2Br_2$, alkalische Zinnchlorürlösung, so fällt überraschender Weise ein leuchtend ziegelrother Körper aus, der sich im Lichte rasch braun, dann grau färbt. Ein bei möglichstem Lichtabschluss dargestelltes und über Schwefelsäure getrocknetes Präparat wurde analysirt.

[1]) Auch die Stöhr'schen cyclischen Aether geben Verbindungen mit Quecksilberchlorid. Journ. für prakt. Chem. [2] 55, 80.

[2]) Diese Berichte 33, 1361 [1900]; 34, 1393 [1901].

0.3094 g Sbst.: 0.1558 g CO_2, 0.0531 g H_2O. — 0.1517 g Sbst. (mit CaO geglüht): 0.1168 g Hg.

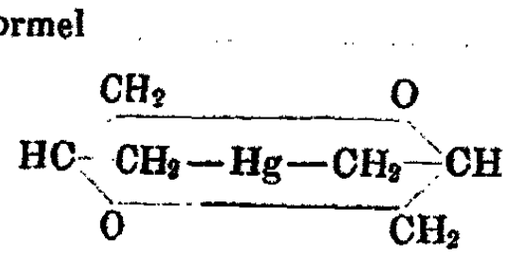
$C_6H_{10}O_2Hg_2$. Ber. C 14.00, H 1.95, Hg 77.82.
Gef. » 13.73, » 1.91, » 77.00.

Diese Mercuroverbindung setzt der Spaltung in Quecksilber und in die Mercuriverbindung weit grösseren Widerstand entgegen als das Reductionsproduct von Quecksilberäthylätherbromid. Die gewünschte Spaltung vollzieht sich langsam, wenn man die rothe Mercuriverbindung $C_6H_{10}O_2Hg_2$ 10 Stunden lang den directen Sonnenstrahlen aussetzt. Das graue Product wurde dann mit wenig trocknem Benzol ausgekocht und der filtrirte kalte Auszug mit Aceton versetzt. Beim Umschütteln fällt die gewünschte Mercuriverbindung krystallinisch aus. Die Ausbeute ist natürlich klein. Undeutlicher Schmelzpunkt, ca. 190°.

0.1095 g Sbst.: 0.094 g CO_2, 0.0325 g H_2O. — 0.1342 g Sbst.: 0.0984 g HgS.

$C_6H_{10}O_2Hg$. Ber. C 22.93, H 3.18, Hg 63.70.
Gef. » 23.41, » 3.40, » 63.21.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Kalilauge und verdünnten Säuren, leicht löslich in Benzol und Toluol, unlöslich in Aceton. Sie bleibt unverändert beim Kochen mit Kalilauge, Jodkalium- und Cyankalium-Lösung, wird aber von rauchender Salzsäure klar gelöst. Die Substanz $C_6H_{10}O_2Hg$ liefert, in Benzol gelöst, Fällungen mit ätherischen Lösungen von Quecksilberchlorid und Pikrinsäure, die noch nicht näher untersucht sind. Der Körper $C_6H_{10}O_2Hg$ ist also nach Entstehung, Löslichkeitsverhältnissen und Reactionen das vollkommenste Analogon des Quecksilberdiäthylenoxyds; er wird also wie dieses das Quecksilberatom als ringschliessendes Element zwischen zwei Kohlenstoffatomen enthalten. Die für die Verbindung $C_6H_{10}O_2Hg$ oben aufgestellte Formel



hat also vorläufig Berechtigung.

447. Albert Hesse: Ueber ätherisches Jasminblüthenöl. VI.

(Eingegangen am 12. August 1901.)

Bei meinen ersten vergleichenden Untersuchungen[1]) über die zur Gewinnung des Jasminriechstoffes dienenden verschiedenen Verfahren machte ich die Angabe[2]), dass die Studien über die in den Jasminblüthen enthaltenen Riechstoffmengen bei der Ernte des Jahres 1900 mit grösseren Mengen Material wiederholt werden sollten. In einer vorläufigen Mittheilung[3]) über diese Studien gab ich ausdrücklich an, dass die erschöpfende Untersuchung des damals gesammelten Materials mich noch längere Zeit in Anspruch nehmen würde.

Unter Nichtachtung des in solchen Fällen üblichen Brauches hat Hr. E. Erdmann eine mit sachlichen Beweisen nicht sehr beschwerte Polemik[4]) gegen meine Untersuchungs-Methoden und -Resultate veröffentlicht, welche mich zwingt, schon jetzt wieder einige Bruchstücke meiner Untersuchung zu veröffentlichen, obwohl ich gern die Resultate einiger bei der gerade in Gang befindlichen Jasminernte angestellten Versuche abgewartet hätte.

Die von Hrn. Erdmann gegen meine Untersuchungen erhobenen Einwände sind im Wesentlichen folgende:

1. Hr. Erdmann hält es, nachdem er ein einziges Handelsproduct untersucht und darin Anthranilsäuremethylester gefunden hat, für ausgeschlossen, dass der Ester sich bei der Enfleurage bilden könne. Ich hatte aus meinen eigenen Untersuchungen und aus den Mittheilungen aus der Praxis der Blüthenindustrie gefolgert, dass der Anthranilsäuremethylester sich bei der Enfleurage zu bilden scheint.

Die von dieser Untersuchung noch vorhandenen Proben habe ich noch einmal untersucht und nicht die geringste Menge Anthranilsäuremethylester nachweisen können. In einem Briefe vom 3. März 1900 sagte auch Hr. Pillet, dem hierüber wohl hinreichende Erfahrungen zur Seite stehen dürften, dass die directen Extracte der Jasminblüthen im Gegensatz zu den Pomadenauswaschungen nicht fluoresciren. Um aber die früheren Untersuchungen nochmals genauer zu controlliren, habe ich eine neue Sendung des »Jasmin pur« untersucht. Hr. Pillet begleitete diese Sendung, welche mit der ausdrücklichen Angabe, dass sie zu wissenschaftlichen Untersuchungen bestimmt sei, bestellt worden war, mit den Worten: »C'est le produit tiré directement de la fleur. Vous pouvez l'étudier scientifiquement en toute garantie«. Das am 3. August 1901 erhaltene, von derselben Ernte wie das früher untersuchte Oel stammende Product, eine braungelbe Flüssigkeit von feinem

[1]) Diese Berichte 33, 1585 [1900]. [2]) Diese Berichte 33, 1589 [1900].
[3]) Diese Berichte 34, 291 [1901]. [4]) Diese Berichte 34, 2281 [1901].

Jasmingeruch, hatte das spec. Gewicht 0.915 bei 15°, Verseifungszahl 86.

30 g Oel wurden in trocknem Aether gelöst und mit Aetherschwefelsäure versetzt. Ein Niederschlag entstand nicht. Die ätherische Lösung wurde dann mit Wasser ausgeschüttelt, die wässrige, schwefelsaure Lösung auf ca. $^1/_3$ ihres Volumens eingedampft, nach dem Abkühlen mit Sodalösung versetzt und ausgeäthert. Die Ausätherungen fluorescirten nicht, hinterliessen beim Verdunsten auch nicht die geringsten Mengen Anthranilsäuremethylester, sondern nur kaum sichtbare Spuren einer narcotisch riechenden Substanz, welche mit der schon häufig in geringer Menge neben Anthranilsäuremethylester beobachteten Base[1]) identisch sein dürfte, denn der Geruch änderte sich nicht beim Erwärmen mit Kalilauge.

Die durch Ausschütteln mit Wasser von der Schwefelsäure befreiten Aetherlösungen wurden mit Dampf destillirt, damit das ätherische Oel von den nicht flüchtigen Beimengungen befreit werde, deren Gegenwart die Fällung etwa vorhandener geringer Mengen Anthranilsäuremethylester hätte verhindern können. Bei der Dampfdestillation wurden 6.1 g eines hellgelben Oeles erhalten, welches in trocknem Aether gelöst und nach der mehrfach beschriebenen Methode auf Anthranilsäuremethylester untersucht wurde. Die ätherische Lösung zeigte eine äusserst schwache, nur im direct auffallenden Sonnenlicht bemerkbare Fluorescenz. Eine bezüglich der Farbe und Concentration entsprechende Lösung einer 0.05-procentigen Anthranilsäuremethylestermischung fluorescirt sehr viel stärker. Uebrigens fluorescirt auch verseiftes Jasmin- und Orangen-Blüthenöl immer noch etwas. Ein Niederschlag wurde bei Zusatz der Aetherschwefelsäure zu der ätherischen Lösung des Oeles nicht erhalten, sondern nur eine sehr schwache Trübung beobachtet, während ein Controllversuch mit 6 g einer 0.1-procentigen Lösung von Anthranilsäuremethylester in Benzylalkohol, in ganz gleicher Weise vorgenommen, reichliche Mengen eines krystallinischen Niederschlages von Anthranilsäuremethylestersulfat gab, welcher abfiltrirt, titrirt und verseift werden konnte. Die schwefelsauren, ätherischen Lösungen wurden wieder mit Wasser ausgeschüttelt und die wässrigen Lösungen eingedampft. Anthranilsäuremethylestersulfat konnte darin nicht nachgewiesen werden.

Vorstehende Versuche bestätigen also vollkommen die früheren Resultate: In den von mir untersuchten, mit flüchtigen Lösungsmitteln aus frischen Blüthen gewonnenen, unzweifelhaft reinen Extracten ist Anthranilsäuremethylester in nachweisbarer Menge nicht enthalten.

[1]) Vergl. diese Berichte 34, 295, 300 [1901].

So lange Hr. Erdmann nicht genau Herkunft, Eigenschaften, Oelgehalt etc. seines Materials beschreibt, sodass eine Nachprüfung möglich ist, und so lange er mit diesem Material nicht eine genaue, nach neueren Mittheilungen [1]) mögliche Bestimmung des Anthranilsäuremethylester-Gehaltes vornimmt, sagt seine einfache Behauptung, wenn sie auch noch so positiv ausgesprochen ist, garnichts, und existirt dieselbe für mich nicht als Beweis gegen die aus meinen Untersuchungen geschlossene Folgerung, dass der Anthranilsäuremethylester sich bei der Enfleurage der Jasminblüthen bildet.

Wenn Hr. Erdmann die Bildung des Anthranilsäuremethylesters unter dem Einflusse des stickstofffreien Fettes überhaupt in Erwägung zieht, so fällt diese sonderbare Annahme nur Hrn. Erdmann selbst zur Last, denn ich habe nicht daran gedacht, sondern selbstredend nur angenommen, dass der Anthranilsäuremethylester ein bei der Enfleurage entstehendes Spaltungsproduct einer complicirten, stickstoffhaltigen Verbindung sei, wie schon aus dem bei der ersten Mittheilung [2]) über den Anthranilsäuremethylester gegebenen Hinweis auf das Nebeneinandervorkommen von Indol und Anthranilsäuremethylester und den möglicherweise zwischen den Riechstoffen und den Farbstoffen der Pflanze bestehenden Beziehungen hervorgeht.

Bei seiner zweiten, durch keine einzige neue Thatsache gestützten Behauptung: »es sei durch meine Versuche durchaus nicht bewiesen, dass Jasminblüthen während der 24-stündigen Enfleurage noch 9 Mal so viel Oel producirten, als sie beim Abpflücken enthielten« [3]), und »nichts berechtige zu der Annahme so radicaler Veränderungen in der Blüthe«, geht Hr. Erdmann, unter Verkennung der principiellen Verschiedenheit von Enfleurage und Extraction, von der ganz unzutreffenden Annahme aus, dass die bessere Lösungsfähigkeit des thierischen und pflanzlichen Fettes der des Petroläthers gegenüber bei der Beurtheilung der beiden Verfahren: Enfleurage und Extraction, überhaupt in Betracht käme. Die relative Schwerlöslichkeit des Benzylalkohols [4]) hat doch mit der vorliegenden Frage nichts zu thun. Denn man extrahirt doch nicht die Blüthen mit Petroläther, um Benzylalkohol, sondern um Jasminblüthenöl zu gewinnen; dieses ist aber ebenso wie sein Hauptbestandtheil, das Benzylacetat, in Petroläther sehr leicht löslich. Diese gute Löslichkeit ist aber bei der Beurtheilung der Extraction der Jasminblüthen sehr unwesentlich, denn das in den Blüthen befindliche ätherische Oel wird

---

[1]) Hesse und Zeitschel, diese Berichte 34, 296 [1901].
[2]) Diese Berichte 32, 2620 [1899]. [3]) Diese Berichte 34, 293 [1901].
[4]) Nach meinen Bestimmungen löst sich Benzylalkohol bei 25° in ca. 13 Theilen Petroläther vom Sdp 40—50°.

bei der Extraction mit 10—15000 Theilen Petroläther behandelt, eine Menge, die doch wohl zur Lösung hinreichen dürfte. Die lösenden Eigenschaften des Fettes kommen ferner bei der Enfleurage überhaupt kaum in Betracht, wesentlich ist die Eigenschaft des Fettes, Riechstoffe zu absorbiren, auf sich zu condensiren. Denn bei der Enfleurage kommt die Blüthe nur mit einem sehr kleinen Theil ihrer Oberfläche mit dem Fett in Berührung. Ein grosser Theil des bei der Enfleurage entstehenden Oeles wird von der über der Blüthe befindlichen, mit ihr garnicht in Berührung stehenden Fettschicht absorbirt, und man hat bekanntlich Enfleurage-Verfahren ersonnen, bei welchen die Blüthe mit dem Fett überhaupt nicht in Berührung tritt[1]).

Die Bedenken des Hrn. Erdmann, dass der Petroläther wegen der Schwierigkeit des Eindringens in die Zellen das Oel nicht erschöpfend extrahiren könnte, theile ich sehr gern.

Ich will dabei annehmen, dass 10 pCt. des in der Jasminblüthe enthaltenen Oeles bei der Extraction mit Petroläther nicht gewonnen werden sollten, die unten beschriebenen Destillationsversuche mit frischen Blüthen sprechen dafür. Aber es ist doch vollständig ausgeschlossen, dass bei der grossen Menge Lösungsmittel nur der zehnte Theil des so sehr leicht löslichen Oeles aus den Blüthen extrahirt werden sollte. Es würde mir auch nicht in den Sinn gekommen sein, meine Darlegungen über die Bildung des Jasminriechstoffes bei der Enfleurage zu veröffentlichen, wenn das Enfleurageverfahren etwa doppelt so viel Riechstoff als das Extractionsverfahren ergeben hätte, da derartige Unterschiede wohl durch eine schlechtere Lösungsfähigkeit des Petroläthers hätten erklärt werden können. Aber bei einer zehnmal grösseren Ausbeute beim Enfleurageverfahren ist wohl jeder Zweifel an der Bildung grösserer Mengen Oel ausgeschlossen, selbst wenn die erhaltenen Daten nicht absolut genau gewesen wären. Nach neuen Versuchen (siehe unten) sind aber alle von mir gemachten Angaben im Wesentlichen bestätigt worden.

Als wirklich vergleichbare Versuche schlägt Hr. Erdmann die gleichzeitige Maceration und Enfleurage mit gleichem Material nebeneinander vor. Ganz abgesehen davon, dass dem strengen Kritiker die warme Maceration und die kalte Enfleurage eigentlich wieder nicht vergleichbar erscheinen sollten, muss ich aus diesem Vorschlage und aus anderen Aeusserungen in der Polemik schliessen, dass Hr. Erdmann mit den Verhältnissen der Grasser Blüthenindustrie nicht recht vertraut sein dürfte. Bei der Enfleurage muss man nämlich, um zu einem greifbaren Resultate zu kommen, das Fett 20—30 Mal an 20—30 Tagen mit Blüthen behandeln. Um ein

[1]) z. B. das Verfahren von Pivet (beschrieben u. A. in Mierzinski »die Riechstoffe«, Weimar 1894, S. 172.

dem Vorschlage des Hrn. Erdmann entsprechendes Vergleichsresultat zu haben, müsste man also an denselben Tagen mit gleichzeitig gepflückten Blüthen eine Maceration ausführen. Die auf letzterem Wege erhaltene Jasminpomade kann indessen einen ihren Herstellungskosten entsprechenden Verkaufswerth nicht besitzen. Wenn Hr. Erdmann diesen sehr kostspieligen Versuch, der aus technischen Gründen nur mit grösseren Mengen Material ausgeführt werden kann, zur Widerlegung meiner Untersuchungen anstellen will, mag er es thun. Das Resultat will ich ihm aber voraussagen: er wird bei der Maceration der Jasminblüthen mit Fett noch weniger ätherisches Oel erhalten, als bei der Extraction mit Petroläther, weil, im Gegensatz zur Ansicht des Hrn. Erdmann, in diesem Falle das Fett ein schlechteres Lösungsmittel ist als der Petroläther.

Ausser den durch nichts bewiesenen Angriffen gegen meine Untersuchungen enthält die Erdmann'sche Polemik wiederum eine Prioritätsreclamation, die Auffindung des Anthranilsäuremethylesters betreffend. Ich werde mich an dieser Stelle nicht nochmals in einen nutzlosen Federkrieg[1]) mit Hrn. Erdmann einlassen über die Frage, ob durch die ohne jedes Beweismaterial in einer Patentschrift niedergelegte Behauptung, dass der Anthranilsäureester im Jasminblüthenöl vorkommt, eine Prioritätsreclamation bedingt ist, oder nicht. Jedenfalls hat Hr. Erdmann den Beweis für diese Behauptung in der Patentschrift, welche vor meiner Mittheilung eingereicht, aber lange nach derselben (am 7. Juli 1900) veröffentlicht worden ist, der Oeffentlichkeit bis jetzt vorenthalten.

Wenn aber Hr. Erdmann jetzt auch behauptet, dass in dieser Patentschrift »die älteste Angabe über das Vorkommen von Benzylalkohol, Benzylacetat und Linalool im Jasminblüthenöl« enthalten sei, so muss ich diese Behauptung als objectiv unrichtig bezeichnen. Denn in der die Verwendung des Anthranilsäuremethylesters allgemein für Parfümeriezwecke schützenden Patentschrift (E. 5958 = D. R.-P. 122290) ist nur als Beispiel folgendes Recept angegeben:

Herstellung künstlichen Jasminöles:

50 g Anthranilsäuremethylester werden in 650 g Benzylalkohol gelöst, unter Zusatz von 200 g Essigsäurebenzylester und 100 g Linalool.

Ob die letzteren drei Verbindungen in dem natürlichen Jasminblüthenöl enthalten sind, ob sie daraus isolirt worden sind, und

[1]) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1900, 103, 140, 270, 345, 419, 813, 937; vergl. Chem. Centralbl. 1900, I, 674, 728, 824, 1032, 1134; 1900, II, 766.

wie Hr. Erdmann das gemacht hat, davon steht in der Patentschrift kein Wort.

Im letzten Absatze seiner Polemik giebt Hr. Erdmann an, dass die von mir positiv bewiesene Indolbildung möglich sei, — da er im Pommeranzenöl ein Pyrrolderivat nachgewiesen habe. Was der nicht einmal positiv geführte Nachweis eines Pyrrolderivates im Pommeranzenöl mit der Indolbildung bei der Enfleurage der Jasminblüthen zu thun hat, ist mir nicht erfindlich.

Die Verantwortung für die von H. Walbaum ausgesprochene Hypothese [1]), welche Hr. Erdmann als eine Folge meiner Darlegungen hinstellt, muss ich ablehnen.

Wenn auch in meinen früheren Darlegungen die vollständigen Beweise für die principielle Verschiedenheit der Enfleurage von den übrigen Methoden zur Gewinnung der Riechstoffe und für die Richtigkeit der Passy'schen Hypothese enthalten sind, so sind doch, wie oben bereits angedeutet, im vorigen Jahre eingehende Versuche zur Stütze der früheren Darlegungen und aus anderen Gründen angestellt worden.

Im Folgenden werde ich über einige, bei der

Destillation von Jasminblüthen

gemachte Erfahrungen berichten.

Meine früheren Angaben über den

Gehalt der Jasminblüthen an ätherischem Oel

beruhten im Wesentlichen auf den Untersuchungen des durch Extraction gewonnenen sogen. »Jasmin pur«, und auf den vom Fabricanten dieses Productes, Hrn. Pillet [2]), gemachten positiven Angaben. Durch einige bei der Jasminernte im August und September 1900 gemachte Versuche sind diese Angaben vollständig bestätigt worden.

Zur Erlangung positiver Daten über den Oelgehalt der Jasminblüthen wandte ich das in unserer Industrie allgemein übliche Verfahren der Destillation mit Dampf an. Allerdings herrscht bei einigen Fachleuten das Vorurtheil, dass die Jasminblüthen bei der Destillation kein ätherisches Oel liefern [3]). Man nimmt gewöhnlich an, dass der empfindliche Riechstoff hierbei zersetzt wird. Es soll gewiss nicht geleugnet werden, dass gewisse Bestandtheile der ätherischen Oele,

---

[1]) Diese Berichte 33, 1904 [1900].

[2]) Mitherausgeber des Werkes: »Les huiles essentielles«, Paris 1899.

[3]) Gildemeister u. Hoffmann, »die ätherischen Oele«, S. 771. — A. Verley, Sitzungsbericht der soc. chim. de Paris, Bulletin [3], 25, 162. Widerlegung in derselben Sitzung (l. c.) durch Charabot.

zumal die Ester einiger Terpenalkohole, bei der Destillation mit Dampf Spaltungen erleiden können. Aber nach diesseitigen Erfahrungen finden diese Zersetzungs-Erscheinungen nur in so untergeordnetem Maasse statt, dass die Heranziehung dieses Punktes nicht zur Erklärung der Frage ausreicht, weshalb bei der Destillation mit Dampf bei gewissen Blüthen nicht so gute Resultate wie mit anderen Verfahren erhalten werden. Die Bestandtheile des durch Enfleurage [1]) oder Extraction mit flüchtigen Lösungsmitteln [2]) gewinnbaren Riechstoffes der Jasminblüthe sind ferner bei der trocknen Destillation und bei der Destillation mit Dampf so beständige Verbindungen, dass an eine nennenswerthe Zersetzung dieser Producte bei der Dampfdestillation der Jasminblüthen nicht zu denken ist. Thatsache ist es aber, dass die Destillation der Jasminblüthen nur sehr geringe Mengen Oel liefert. Aber bei genauer Untersuchung der Destillationswässer ergab es sich, dass

der allergrösste Theil des bei der Destillation von Jasminblüthen erhältlichen flüchtigen Oeles in das Destillationswasser übergeht.

Als diese Versuche bereits angeordnet waren, erhielt ich Kenntniss von der Arbeit von Jeancard und Satie [3]), welche gleichfalls Destillationsversuche mit Jasminblüthen beschreiben, ohne aber Ausbeuten anzugeben. Das Destillationswasser ist von genannten Chemikern offenbar nicht untersucht worden.

Um nun einen sicheren Anhalt über den

Oelgehalt der Jasminblüthen

in einem gegebenen Augenblicke zu erhalten und gleichzeitig den Vergleich des Oeles und der Ausbeute mit dem bei der Enfleurage erhaltenen Oel zu ermöglichen, wurden zu derselben Zeit als die früher untersuchte [4]) Jasminpomade hergestellt wurde, in der Fabrik von Pilar Frères in Grasse im ganzen 650 kg frisch gepflückte Jasminblüthen der Destillation mit Dampf unterworfen und hierbei wenige Gramm eines ätherischen Oeles und 620 kg Destillationswasser erhalten.

Die 620 kg Destillationswasser ergaben nach Zusatz von 120 kg Kochsalz und mehrfacher Extraction mit Aether 152 g eines braunen, intensiv nach Jasmin riechenden Oeles, welches ein spec. Gew. von 0.9535 bei 15°, die Säurezahl 11 und die Verseifungszahl 124.9 zeigte. Zur Reinigung wurde das Oel mit Dampf rectificirt, wobei ca. 25 g eines braunen Harzes zurückblieben, während 103 g Oel auf

[1]) Diese Berichte 32, 565, 765, 2611 [1899].
[2]) Diese Berichte 33, 1585 [1900].
[3]) Bull. soc. chim. de Paris [3], 23, 555; vergl. Chem. Centralblatt 1900, II, 262.
[4]) Diese Berichte 34, 293 [1901].

den Destillationswässern schwammen und in diesen noch 24 g gelöst waren. Demnach ergiebt sich eine Oelausbeute von 127 g = 0.194 pro mille. Beide Oele zeigten vereinigt folgende Eigenschaften: Spec. Gew. 0.968 bei 15°, optische Drehung + 4°15′ (100 mm Rohr), Verseifungszahl 148 = 39.7 pCt. Benzylacetat. Zur Feststellung des etwaigen Gehaltes an Indol wurden 25 g Oel mit 5 g Pikrinsäure nach dem früher[1]) beschriebenen Verfahren behandelt. Erhalten: 4.7 g eines braunen Niederschlages, welcher beim Zersetzen mit Sodalösung etc. kein Indol ergab. Es wurde nur ein schwacher basischer Geruch beobachtet.

25 g des Oeles wurden nach der früher beschriebenen Methode[2]) mit Aether-Schwefelsäure behandelt, der Sulfatniederschlag in Wasser gelöst und nach der Titration der freien Säure der Anthranilsäuremethylester verseift. Verbraucht wurden 4.9 ccm $\frac{n}{2}$-KOH = 1.48 pCt. Anthranilsäuremethylester. Aus den eingedampften Verseifungslaugen wurden durch Ansäuern mit Essigsäure und Ausäthern 0.35 g einer krystallinischen Säure erhalten, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser (Entfärben mit Thierkohle) den Schmp. 144—145° zeigte, welcher Schmelzpunkt sich nach dem Verreiben mit reiner Anthranilsäure nicht änderte.

Die vom Sulfatniederschlag abfiltrirten ätherischen Lösungen wurden durch Schütteln mit Wasser und Bicarbonatlösung von der gelösten Schwefelsäure befreit, der Aether abdestillirt und der Rückstand aus einem Ladenburg'schen Kolben destillirt.

Aufgefangen wurden folgende Fractionen:

		Gewicht	Spec. Gew. bei 15°	Optische Drehung
	Vorlauf	0.9 g	—	—
1)	203—214	6.2 »	0.945	+ 6°15′
2)	214—225	7.8 »	0.962	+ 5°25′
3)	225—240	2.9 »	0.988	+ 2°30′
4)	240—270	2.9 »	0.983	± 0°
5)	über 270	3.2 »	0.989	—

Diese Destillation wurde wesentlich zu dem Zwecke ausgeführt, um den

Nachweis geringer Mengen Indol

vornehmen zu können, da obiger Versuch mit dem rohen Oele kein positives Resultat ergeben hatte. Weniger als 1 pCt. Indol lässt sich nämlich mittels der Pikratmethode in den rohen Oelen schwer nachweisen. Infolge seines hohen Siedepunktes (256°) mussten nun etwa vorhandene Indolmengen in den Fractionen 4 und 5 bedeutend an-

[1]) Diese Berichte 32, 2612 [1899].
[2]) A. Hesse und O. Zeitschel, diese Berichte 34, 296 [1901].

gereichert sein, und musste in diesen Fractionen, wenn das Rohöl mehr als 0.2 pCt. Indolgehalt hatte, ca. 1 pCt. Indol enthalten sein. Ein Gehalt von 1 pCt. Indol kann aber, selbst wenn nur einige Tropfen des Oeles bezw. der Fractionen zur Verfügung stehen, in folgender Weise nachgewiesen werden: Je 5 Tropfen der Fraction und einer 1-procentigen Lösung von Indol in Benzylalkohol oder Benzylacetat etc. werden auf 2 Uhrgläsern, die sich auf einer weissen Unterlage befinden, mit sehr geringen Mengen (möglichst wenig Ueberschuss) Pikrinsäure versetzt. Man sieht dann bei Gegenwart von 1 pCt. Indol in dem Oele bezw. der Fraction deutlich rothe Pikratkrystalle entstehen. Noch deutlicher sichtbar werden dieselben, wenn man unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol die Pikrinsäure und das Pikrat durch Verreiben mit einem Glasstab in Lösung bringt. Nach kurzer Zeit verdunstet ein Theil des Alkohols, und die rothen Nädelchen des Indolpikrats scheiden sich deutlich sichtbar aus. Lässt man die Uhrgläser einige Tage stehen, so verdunstet das gesammte Oel, und es bleibt nur das rothe Pikrat, bezw. wenn kein Indol vorhanden war, nur die gelbe Pikrinsäure zurück. Ersteres giebt nach dem Zusetzen von Alkalien Indolgeruch.

Weder Fraction 4 noch Fraction 5 (welche vorher mit Dampf rectificirt worden war, um die bei der Reaction störende dunkle Farbe zu entfernen), gab eine Pikratreaction. Ich schliesse daraus, dass das durch Destillation von Jasminblüthen mit Wasserdampf erhältliche Oel sicher weit weniger als 0.2 pCt. Indol enthält.

Der Rest der Fractionen (22 g) wurde vereinigt und durch Oxydation mit Permanganat nach dem früher[1]) beschriebenen Verfahren auf den Gehalt an Benzylacetat untersucht. Erhalten wurden 5.7 g Benzylacetat, woraus sich ein Gehalt von 22.8 pCt. Benzylacetat ergeben würde. In den Oxydationslaugen waren ca. 3 g Benzoësäure enthalten, was auf einen höheren Gehalt des Oeles an freiem Benzylalkohol schliessen lässt.

Zur Bestimmung der freien Alkohole wurden 3 g rohes Oel mit 3 g Essigsäureanhydrid und 0.6 g Natriumacetat acetylirt. Die Verseifungszahl des neutralen Acetylirungsproductes war 236, entsprechend 63.1 pCt. Benzylacetat. Da bei der Oxydation des Oeles mit $KMnO_4$ 3 g Benzoësäure erhalten worden waren, so ergiebt diese Acetylirung, dass neben 12 pCt. freiem Benzylalkohol noch ca. 8—10 pCt. andere freie Alkohole in dem durch Destillation frischer Jasminblüthen erhaltenen Oele enthalten sein müssen.

Aus den vorstehenden Angaben ergiebt sich, dass das durch Destillation von Jasminblüthen mit Wasserdampf erhältliche ätherische

[1]) Diese Berichte 32, 775 [1899].

Jasminöl in seinen Eigenschaften dem durch Extraction gewonnenen Oel[1]) sehr ähnlich ist, und dass bei der Destillation analoge Ausbeuten erhalten werden, und zwar ca. 10 pCt. mehr als bei der Extraction mit flüchtigen Lösungsmitteln. Beide Thatsachen waren von einem die Sachlage objectiv beurtheilenden Fachmann vorauszusehen. Sehr verschieden von beiden Oelen ist dagegen, abgesehen von der zehnfach grösseren Ausbeute, das bei der Enfleurage entstehende Jasminblüthenöl[2]).

Einen sehr wesentlichen Unterschied, der von vornherein nicht zu erwarten war, zeigen das extrahirte und das destillirte Jasminöl, indem das Letztere den auffallend hohen Gehalt von 1½ pCt. Anthranilsäuremethylester aufweist, während das aus frischen Blüthen extrahirte Oel frei davon ist, und das bei der Enfleurage entstehende Oel 0.24—0.3 pCt. enthält. Andererseits zeigen destillirtes und extrahirtes Oel keinen oder doch sicher äusserst geringen Gehalt an Indol, während die bei der Enfleurage entstehende zehnfache Menge Oel den relativ grossen Gehalt von 2½ pCt. Indol aufweist.

Diese auffallenden Resultate gaben Veranlassung zu eingehenderen Versuchen, um diese Unterschiede in der Zusammensetzung zu erklären und möglicherweise die Verbindungen zu ermitteln, aus welchen diese bei der Destillation, bezw. bei der Enfleurage sich bildenden Verbindungen, Anthranilsäuremethylester und Indol, entstehen. Begreiflicherweise bieten derartige Untersuchungen bedeutende Schwierigkeiten, die nicht nur in der Kostbarkeit des Materials, sondern besonders darin begründet sind, dass die Resultate der Untersuchungen bei einer Ernte meistens erst den neuen Versuchen bei einer folgenden Ernte im nächsten Jahre zu Grunde gelegt werden können.

Ueber einige, nach dieser Richtung hin angestellte Versuche will ich in Folgendem noch kurz berichten. Behufs Ermittelung, ob beim

Lagern der Jasminblüthen im offenen Raume

sich der Gehalt der Blüthen an Oel anreichert und ob die Untersuchung des nach dem Lagern in den Blüthen enthaltenen Oeles eine Aenderung des Gehaltes an Anthranilsäuremethylester oder eine Bildung von Indol (wie bei der Enfleurage) ergiebt, wurden 80 kg frische Jasminblüthen 24 Stunden in einem offenen Raum gelagert und dann mit Dampf destillirt. Dabei wurden Spuren eines Oeles und 72 kg Destillationswasser erhalten, welche nach Zusatz von 10 kg Kochsalz 5 Mal mit Aether extrahirt wurden. Erhalten wurden 16 g.

---

[1]) Diese Berichte 33, 1588 [1900].
[2]) Diese Berichte 32, 565, 765 [1899].

eines bräunlichen, fluorescirenden Oeles, welches bei der Rectification um ca. 2—3 g abnahm.

Ausbeute also: 0.162 pro Mille an rectificirtem Oel. Eigenschaften: Spec. Gewicht 0.971 bei 15°, optische Drehung: + 4° 35', Säurezahl 6.7, Verseifungszahl: 154 = 41.3 pCt. Benzylacetat.

5 g dieses Oeles, nach der früher beschriebenen Methode[1]) mit 1 g Pikrinsäure behandelt, geben 0.93 g eines braunen Niederschlages, welcher beim Zersetzen mit Sodalösung einen basischen Geruch, aber keine Spur Indolgeruch ergab. Bei einer nach obigen Angaben vorgenommenen vergleichenden Prüfung der zwischen 240° und 270° siedenden Fraction dieses Oeles auf Indol wurde keine Spur Indol gefunden. Zu einer Bestimmung des Anthranilsäuremethylestergehaltes reichte der nach obigen Versuchen verbleibende Oelrest nicht mehr aus.

Zur Ergänzung der Untersuchungen über die Bildung des Jasminriechstoffes bei der Enfleurage wurden ferner Untersuchungen über den

Oelgehalt der bei der Enfleurage erhaltenen Abfallblüthen

angestellt. Die Enfleurage mittels Fett wird bei den Jasminblüthen in der Weise vorgenommen, dass man die Glasplatte der sogen. »châssis« beiderseitig mit einer dünnen Fettschicht bestreicht und dann auf eine dieser Fettschichten die Jasminblüthen streut. Setzt man nun eine Reihe solcher mit Fett und Blüthen beschickter »châssis« auf einander, so entstehen eine Anzahl von Hohlräumen, welche oben und unten eine Fettschicht aufweisen. Der von den Jasminblüthen ausgeathmete Duft wird sowohl von der oberen, mit der Blüthe nicht in directer Berührung stehenden Fettschicht, als auch von der unteren, von den Blüthen unmittelbar berührten Fettschicht absorbirt. Wenn die Blüthen in diesen Hohlräumen ca. 24 Stunden verweilt haben, werden sie durch Aufschlagen des umgekehrten »châssis« von dem Fett entfernt. Nach den Angaben Grasser Fabricanten werden diese Abfallblüthen als Dünger benutzt.

Es war nun interessant, zu untersuchen, ob diese Abfallblüthen noch Oel enthielten, einerseits weil dadurch erst die Untersuchung über die Oelbildung bei der Enfleurage der Jasminblüthen ihren Abschluss erhielt, andererseits auch, weil die bisher als werthlos betrachteten Abfallblüthen eventuell noch nutzbringend verwerthet werden konnten.

150 kg dieser Abfallblüthen wurden mit Dampf destillirt, und dabei 7 g Oel und 325 kg Destillationswässer erhalten, welche beim

---

[1]) Diese Berichte 32, 2612 [1899].

Extrahiren 110 g fluorescirendes Oel ergaben. Das abgehobene Oel hatte folgende Eigenschaften: Spec. Gewicht 0.889 bei 15°, optische Drehung + 0° 50', Säurezahl 4.5, Verseifungszahl 52.8 = 14.1 pCt. Benzylacetat. Das Wasseröl zeigte das specifische Gewicht 0.9875 bei 15°, optische Drehung 3° 20' (100 mm Rohr), Säurezahl 3.5, Verseifungszahl 197.4 = 52.8 pCt. Benzylacetat.

70 g des Oeles wurden mit alkoholischer Kalilauge verseift, und die neutralen Verseifungsproducte im Vacuum destillirt. Hierbei wurden folgende Fractionen aufgefangen:

1. bis 90° (bei 7 mm): 30.7 g. Spec. Gewicht bei 15° 0.977.
2. 90—100° (» 7 »): 6.4 ». » » » 15° 1.0175.
3. 100—120° (» 7 »): 7.5 ». » » » 15° 0.968.

Der Rückstand im Kolben wurde mit Dampf destillirt und dabei 2.5 g Oel erhalten, welches ebenso wie Fraction 3 einen starken Geruch nach Jasmon zeigte. Diese beiden Fractionen wurden zusammen mit 10 g Hydroxylaminchlorhydrat, 10 g Kalilauge und 50 g Alkohol gekocht, das Reactionsproduct durch Destillation mit Dampf vom Alkohol befreit, wobei etwas Oel mitüberging, und aus dem öligen Rückstande im Kolben durch mehrfaches Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure nach der früher[1]) beschriebenen Methode 3.2 g krystallisirtes Jasmonoxim erhalten, welches beim Destilliren mit Dampf unter Zusatz von wenig Schwefelsäure reines Jasmon ergab.

Zur Bestimmung des Gehaltes des Oeles an Anthranilsäuremethylester, Indol und Benzylacetat wurden 20 g Oel verwandt. Resultat: 1.47 pCt. Anthranilsäuremethylester. Beim Verseifen erhalten: 0.3 g Anthranilsäure, welche nach zweimaliger Umkrystallisation aus heissem Wasser den richtigen Schmelzpunkt zeigte. Die Fractionirung des von der gelösten Schwefelsäure befreiten Oeles ergab folgendes Resultat:

			Spec. Gewicht bei 15°
1.	Vorlauf bis 203°:	1.0 g	—
2.	203—214°:	2.6 »	0.961
3.	214—225°:	7.2 »	0.995
4.	225—240°:	3.0 »	1.020
5.	240—270°:	2.5 »	1.007
6.	über 270°:	3.3 »	0.990
		19.6 g	

Fraction 4, 5 und 6 nach obiger Angabe auf Indol unter Vergleich mit einer 1-procentigen Lösung von Indol in Benzylalkohol geprüft: Indol konnte nicht nachgewiesen werden. Die vereinigten

[1]) Diese Berichte 32, 2618 [1899].

Fractionen ergaben bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat: 7 g Benzylacetat und 2.1 g Benzoësäure, entsprechend einem Gehalt von ca. 35 pCt. Benzylacetat und ca. 12.5 pCt. freiem Benzylalkohol.

Aus der vorstehenden Untersuchung ergiebt sich zunächst, dass die zur Darstellung von Jasminpomade bereits benutzten Jasminblüthen, welche von der Grasser Industrie bisher als werthlos weggeworfen wurden, noch Jasminblüthenöl enthalten[1]).

Nach den mir gemachten Angaben kann man annehmen, dass obige 150 kg Abfallblüthen das Resultat der Verwendung von 500—600 kg frischen Blüthen waren. Unter Annahme der letzteren Zahl und aus dem von mir ermittelten Oelgehalt der frischen und enfleurirten Jasminblüthen würde sich ergeben, dass in diesen 150 kg Abfallblüthen nach der Enfleurage noch ungefähr gerade so viel Oel enthalten ist, wie in den angewandten 600 kg frischen Blüthen a priori enthalten war. Nur das bei der Enfleurage entwickelte, von der Blüthe exhalirte Oel wäre demnach in das Fett übergegangen. Ob dieses in der That auffallende Resultat wirklich unter allen Umständen zutreffend ist, ob wirklich der Oelgehalt der Blüthen vor und nach der Enfleurage derselbe ist, wird bei der gegenwärtigen Jasminernte eingehend geprüft. Die auffallende Uebereinstimmung der Eigenschaften beider Oele spricht dafür. Nimmt man die bisher ermittelten Daten als im Wesentlichen richtig an, so ergiebt sich, auch wenn man die von Hrn. Pillet angegebenen, von mir bisher nicht controllirten Daten über die bei der Extraction frischer Blüthen erhaltenen Riechstoffmengen ausser Acht lässt, die Bestätigung des früheren Resultates[2]), dass die Jasminblüthen in der That bei der Enfleurage ca.

neun Mal so viel Riechstoff produciren, als sie beim Abpflücken enthielten.

Das primär in der Blüthe enthaltene Oel wird ausserdem aus den Abfallblüthen wiedergewonnen.

Zum Vergleich der bei den verschiedenen Verfahren erhaltenen Jasminriechstoffe und zur Demonstration der Bildung der verschiedenen Bestandtheile des Jasminblüthenöls bei der Enfleurage sind in der folgenden Tabelle die erhaltenen Resultate, bezogen auf 1000 kg Jasminblüthen, zusammengestellt.

[1]) Die Verwerthung der bei der Pomadenfabrication erhaltenen Abfallblüthen zur Gewinnung der darin noch enthaltenen Riechstoffe ist Gegenstand einiger Patentanmeldungen von der Firma Heine & Co.

[2]) Diese Berichte 34, 233 [1901].

1000 kg Jasminblüthen			
enthalten an ätherischem Oel:		geben bei der Enfleurage:	
nach den Resultaten der Extraction:	nach den Resultaten der Destillation:	vom Fett absorbirtes Oel:	in den enfleurirten Blüthen verbleibendes Oel:
178 g Oel	194 g Oel	1784 g	195 g
In diesem Oel sind enthalten:	In diesem Oel sind enthalten:	In diesem Oel sind enthalten:	In diesem Oel sind enthalten:
5.7 g Jasmon	6.2 g Jasmon	53.5 g Jasmon	6.2 g Jasmon
35.6 » Benzylacetat	44.2 » Benzylacetat	1248.8 » Benzylacetat	68.2 » Benzylacetat
21.3 » Benzylalkohol	23.2 » Benzylalkohol	107.0 » Benzylalkohol	34.3 » Benzylalkohol
— Anthranilsäuremethylester (nicht nachweisbar)	2.87 » Anthranilsäuremethylester	5.3 » Anthranilsäuremethylester	2,86 » Anthranilsäuremethylester
— Indol (nicht nachweisbar)	— Indol (nicht nachweisbar)	44.6 » Indol	— Indol nicht nachweisbar

Bei der Betrachtung der vorstehenden Tabelle fallen, abgesehen von den grossen Unterschieden in der quantitativen Ausbeute, insbesondere die Daten auf, welche die

Veränderung des Indol- und Anthranilsäuremethylester-Gehaltes

betreffen.

a) Indol.

In dem aus frischen Blüthen extrahirten und destillirten Oel, in dem aus gelagerten Blüthen und aus den Abfallblüthen der Enfleurage destillirten Oele konnte Indol nicht nachgewiesen werden. Wie ist da der relativ hohe Indolgehalt ($2^1/_2$ pCt.) des in das Fett übergegangenen Oeles zu erklären? Mangels exacter Beweise kann man nur vermuthen, dass entweder das Indol ein beim Welken der Blüthen entstehendes Fäulniss- oder Gährungs-Product des Pflanzeneiweisses ist, oder dass das Indol nur ein Bestandtheil des von den Jasminblüthen ausgeathmeten Riechstoffes ist. Im ersteren Fall sollte in den gelagerten und ganz besonders in den Abfallblüthen der Enfleurage Indol nachgewiesen werden können. Die zweite Annahme wird gegenwärtig dadurch geprüft, dass der Versuch gemacht wird, die von der lebenden und von der abgepflückten, gelagerten Blüthe ausgeathmeten Riechstoffe aufzufangen.

b) Anthranilsäuremethylester.

Petroläther extrahirt aus frischen Jasminblüthen keine nachweisbare Menge Anthranilsäuremethylester; bei der Destillation von 1000 kg Blüthen erhält man 2.87 g, bei der Enfleurage 5.3 g und aus den Abfallblüthen noch 2.86 g dieses Esters. Bei der grossen Menge Petroläther, mit welchem die Jasminblüthen bei der Extraction behandelt werden (siehe oben), ist es, meines Erachtens, ausgeschlossen, dass die 2.87 g Anthranilsäuremethylester, welche bei der Destillation der frischen Blüthen gewonnen werden, a priori in freiem Zustande in der Blüthe enthalten sein sollten. Denn sonst müsste man bei der Extraction doch einen grösseren Antheil dieses Esters gewinnen. Es ist daher die Schlussfolgerung durchaus berechtigt, dass der Anthranilsäuremethylester sich bei der Enfleurage bildet und auch bei der Destillation durch Spaltung eines complicirten Productes entsteht. Der erste Schluss ist, auch abgesehen von den Ergebnissen der Petrolätherextraction, richtig, da die Destillation der Blüthen vor und nach der Enfleurage fast gleiche Mengen Anthranilsäuremethylester ergiebt, und ausserdem 5.37 g Ester in dem producirten Oel enthalten sind.

Die Thatsache, dass eine Pflanze einen Riechstoff a priori in freiem Zustande nicht enthält, dass derselbe sich aber beim Trocknen, Lagern, Destilliren oder Vergähren bildet, ist doch nicht etwas so Abnormes, wie Hr. Erdmann anzunehmen scheint. Ich erinnere daran, dass das Vanillin in dem Cambialsaft der Coniferen[1]) als Glucosid gebunden vorkommt, dass nach Molisch[2]) in den frischen Vanilleschoten Vanillin nicht enthalten ist, sondern sich erst beim Trocknen der Schoten bildet, dass Cumarin beim Absterben von Ageratum mexicanum entsteht[3]). Bekanntlich ist ferner das Senföl in den Senfsamen in der Form eines Glucosids (Sinigrin) enthalten[4]), und wird erst erhalten, wenn das Sinigrin durch Emulsin gespalten wird. Die gleiche Erscheinung beobachtet man bei der Bildung des Löffelkrautöles[5]). Nach den Untersuchungen von Carles[6]) bilden sich die Riechstoffe in der Baldrianwurzel erst bei der Einwirkung der

[1]) Tiemann und Haarmann, diese Berichte 7, 613 [1874].

[2]) H. Molisch, Grundriss einer Histochemie, 1891, S. 49; Berichte der botanischen Gesellschaft 19, 350 [1901].

[3]) Molisch und Zeisel, Berichte der botanischen Ges. 6, 353 [1888]; Chem. Centralblatt 1899, I, 17.

[4]) Gadamer, Archiv d. Pharmacie 235, 44; vergl. Chem. Centralblatt 1897, I, 501.

[5]) Gadamer, Archiv d. Pharmacie 237, 92; Chem. Centralblatt 1899, I, 885.

[6]) Carles, Journal de Pharm. et de Chimie [6] 12, 148; Chem. Centralblatt 1900, II, 640.

Oxydase. Dass bei der Destillation von Pflanzentheilen Spaltungsproducte entstehen, ist in unserer Industrie längst bekannt[1]).

Selbstredend ist es nun Aufgabe einer weiteren Forschung, diese Verbindung, aus der sich der Anthranilsäuremethylester bei den verschiedenen Operationen bildet, aus den Jasminblüthen zu isoliren. Zu diesem Zwecke sollen Extractionsversuche der Jasminblüthen mit verschiedenen Lösungsmitteln nach einander vorgenommen werden, und ich bitte ausdrücklich darum, dass ich diese Versuche, welche naturgemäss eine längere Zeit in Anspruch nehmen werden, ungestört ausführen kann.

Es wird mich nach den obigen Darlegungen auch gar nicht wundern, wenn man im Handel Jasminextracte antreffen wird, die Anthranilsäuremethylester enthalten. Abgesehen davon, dass diese Handelsproducte oftmals Gemische verschiedener Blüthenextracte sind[2]), ist es ja wohl denkbar, dass auch bei der Extraction von reinen Jasminblüthen geringe Mengen von Anthranilsäuremethylester erhalten werden können. Man muss dabei bedenken, dass die Blüthen in der weiteren Umgebung von Grasse angebaut werden, und dass beim Transportiren der Blüthen je nach der Entfernung mehr oder weniger weitgehende Gährungserscheinungen und damit Bildung geringer Mengen Anthranilsäuremethylester eintreten können. Alle diese Fragen sollen einer eingehenden Prüfung unterworfen werden.

Die bei der Untersuchung des Jasminriechstoffes erhaltenen Resultate, dass aus den Jasminblüthen je nach der Gewinnungsmethode verschiedenartige Oele erhalten werden, dass andererseits bei der Destillation mit Dampf der allergrösste und geruchlich wichtigste Antheil in das Destillationswasser übergeht, legen es nahe, einerseits verschiedene Bezeichnungen für die verschiedenen Oele anzuwenden, andererseits einmal die Frage aufzuwerfen: »Was ist unter dem Ausdrucke »ätherisches Oel« in wissenschaftlichem Sinne zu verstehen?« Was den ersten Punkt anbetrifft, so möchte ich vorschlagen, das in den Jasminblüthen vorhandene, durch Destillation oder Extraction gewinnbare, rectificirte Oel als »ätherisches Jasminöl« (analog der Bezeichnung Kümmelöl, Fenchelöl etc.), das von der Blüthe bei der Enfleurage producirte wie bisher als »ätherisches Jasminblüthenöl« zu bezeichnen.

Schwierig zu beantworten ist die zweite Frage. Es ist in der Riechstoffindustrie hinlänglich bekannt, dass bei der Dampfdestillation reichliche Mengen des mit dem Dampf übergehenden Oeles im Destillationswasser gelöst werden. Bei den Untersuchungen des Jasmin-

[1]) Gildemeister und Hoffmann, »Die ätherischen Oele«, S. 149.

[2]) Diese Berichte 33, 1587 [1900].

riechstoffes und anderer werthvoller Riechstoffe hat es sich aber gezeigt[1]), dass geradezu eine Scheidung der Bestandtheile bei der Dampf-Destillation eintritt, sodass z. B. Wasseröl der Jasmin- und Orangen-Destillation der geruchlich werthvollere Antheil der Destillation ist. Daher kann man doch nicht das abgehobene oder eventuell noch das durch Cohobation gewonnene Oel als »das« ätherische Oel des betreffenden Pflanzentheiles bezeichnen, wenigstens nicht im wissenschaftlichen Sinne, wenn man für die Technik die bisher üblichen Normen auch beibehalten will.

Da es wohl nicht möglich sein dürfte, das in den Oelzellen abgelagerte Oel, welches vom botanischen Standpunkte aus »das« ätherische Oel des betreffenden Pflanzentheiles ist, rein ohne jede Beimengungen zu gewinnen, bleiben nach meiner Meinung zwei Wege übrig: Entweder man destillirt die Pflanzentheile erschöpfend mit Dampf und betrachtet das gesammte, primär mit dem Wasser übergehende Oel, d. h. die sich abscheidenden und die im Destillationswasser gelösten Antheile als »das« ätherische Oel des betreffenden Pflanzentheiles; oder man erschöpft die Pflanzentheile durch Extraction mit flüchtigen Lösungsmitteln, entfernt diese durch Destillation im Vacuum und befreit den Verdampfungsrückstand durch Rectification mit Dampf von den nicht flüchtigen Antheilen und bezeichnet alsdann die gesammten flüchtigen Antheile des Extractes, d. h. die auf dem Wasser sich abhebenden und die im Wasser gelösten Antheile zusammen als »das« ätherische Oel des betreffenden Pflanzentheiles. Nach meinen Erfahrungen dürfte die Zusammensetzung des letzteren Oeles der wirklichen Zusammensetzung des in den Pflanzentheilen enthaltenen ätherischen Oeles am nächsten kommen, weil im ersteren Falle die durch Einwirkung des Dampfes auftretenden Zersetzungserscheinungen meist erheblich grösser sein dürften als im letzteren Falle. Jedenfalls wäre eine Discussion über diese Frage sehr am Platze[2]), und es würde mich freuen, wenn vorstehende Zeilen die Anregung dazu geben würden.

Leipzig, den 11. August 1901. Laboratorium von Heine & Co.

---

[1]) In einer im Septemberheft des Journals für praktische Chemie erscheinenden, gemeinsam mit O. Zeitschel unternommenen Untersuchung wird dargelegt, dass dieselbe Erscheinung bei der Orangeblüthendestillation beobachtet wird. Vergl auch die Untersuchung von v. Soden und Rojahn über den Gehalt der Rosendestillate an Phenyläthylalkohol. Diese Berichte 33, 3063 [1900], sowie die Arbeit dieser Chemiker in diesem Heft (S. 2803)

[2]) Wie weit der Missbrauch mit der Bezeichnung »ätherisches Oel« geht, zeigt sich insbesondere in einigen französischen Arbeiten (vergl. u. A. Jeancard u. Satie, Bull. soc. chim. [3], 23, 555, 605 [1900], in welchen sogar nichtflüchtige Extractionsproducte zu den ätherischen Oelen gerechnet werden.

448. C. Engler und W. Frankenstein: Ueber Activirung des Sauerstoffes. VII. Mittheilung: Autoxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 12. August 1901.)

In mehreren früheren Mittheilungen aus dem hiesigen Laboratorium ist an einer Reihe von Beispielen zu zeigen versucht worden, dass bei der Autoxydation unter vorübergehender Bildung von Peroxyden der Sauerstoff zu je zwei Atomen sich anlagert, und dass dann die Hälfte dieses Sauerstoffes an dritte Körper, die Acceptoren, wieder abgegeben wird. Diese Abgabe kann auch eine solche sein, dass der Autoxydator selbst durch Umlagerung eine innere Oxydation erfährt. Durch eine Reihe von Beobachtungen von anderer Seite, wir rechnen dazu vor Allem die schönen Untersuchungen Manchot's, hat diese Auffassung wesentliche Stützen erhalten.

Der directe Nachweis der Bildung solcher Peroxyde ist uns theils, wie z. B. beim Triäthylphosphin u. A., nur auf qualitativem Wege gelungen, theils liegt aber doch auch eine Reihe quantitativer Bestimmungen vor, welche für die Richtigkeit des obigen Satzes sprechen. So hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Weissberg[1]) in den ausschliesslich mit Luftsauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur gebildeten Autoxydationsproducten zweier Amylene und eines Hexylens einen Sauerstoffgehalt nachgewiesen, welcher mit dem für Addition von O_2 berechneten eine solche Uebereinstimmung zeigt, dass an einer derartigen Aufnahme kaum noch zu zweifeln ist.

Neuerdings ist es uns nun gelungen, durch näheres Studium der Autoxydationsvorgänge mit einigen der von Thiele[2]) entdeckten Fulvene einen weiteren Beitrag für solche paarweise Sauerstoff-Aufnahme zu liefern, ein Vorgang, der durch seinen glatten Verlauf einiges allgemeinere Interesse in Anspruch nehmen dürfte.

Dass die Fulvene an der Luft rasch Sauerstoff aufnehmen und verharzen, hat schon Thiele beobachtet; es ist jedoch schwer, aus den dabei entstehenden Producten einigermaassen einheitliche Verbindungen zu isoliren. Besser gelingt dies mit Lösungen von Fulvenen in inactiven Lösungsmitteln. Als am geeignetsten hat sich bis jetzt hierfür das Benzol erwiesen.

Autoxydation des Dimethylfulvens, $(CH_3)_2C:C_5H_4$.

Das Dimethylfulven wurde genau nach Thiele's Vorschrift durch Condensation von Cyclopentadiën mit Aceton dargestellt und kam in 5 — 7-procentigen Benzollösungen zur Anwendung. Am besten wird dabei — unter öfterem Nachgeben von Sauerstoff oder Luft — ent-

[1]) Diese Berichte 33, 1094 [1900]. [2]) Diese Berichte 33, 666 [1900].

weder auf der Schüttelmaschine geschüttelt oder mit dem mechanischen Rührer gerührt. Schon nach circa 24-stündiger Einwirkung bemerkt man eine Trübung, die sich mehr und mehr zu einem voluminösen, anfänglich durchscheinenden, später dichteren Niederschlag verstärkt. Nach 4—6 Tagen wird meist kein Sauerstoff mehr aufgenommen. Man kann diesen Niederschlag direct abfiltriren, mit Benzol und dann mit (peroxydfreiem) Aether auswaschen, besser fällt man das Ganze durch Aetherzusatz aus, filtrirt und wäscht mit Aether. Dabei erhält man das Oxydationsproduct als weissen körnigen Niederschlag, der an der Luft staubtrocken wird.

Lässt man Sauerstoffgas oder Luft continuirlich, ohne Bewegung in verschlossener Flasche, durch die Dimethylfulven-Lösung treten, so scheidet sich das Oxydationsproduct viel langsamer ab. Dabei sind Licht und namentlich Wärme von erheblichem Einfluss. Dieselbe Dimethylfulven-Benzollösung zeigte bei 14° beginnende Ausscheidung: im directen Sonnenlicht nach 5 Tagen, daneben im nicht belichteten Gefäss nach 11 Tagen.

Ferner wurde beginnende Ausscheidung im zerstreuten Tageslicht bezw. im Dunkeln beobachtet:

bei	6°	im Dunkeln	nach	21	Tagen,
»	6°	im zerstreuten Tageslicht	»	14	»
»	19°	» »	»	4	»
»	35°	» »	»	30	Stunden,
»	42°[1])	» »	»	20	»

Schon bei letzterem Versuch wurde beobachtet, dass eine erhebliche Zunahme des Niederschlags bei längerer Einwirkung trotz rascherer Aufnahme des Sauerstoffs nicht erfolgte, was durch innere Umsetzung des primären unlöslichen Autoxydationsproductes in eine lösliche Verbindung erklärt werden muss. In der That wird Dimethylfulven in siedendem Benzol rapid oxydirt, das primäre unlösliche und explosive Product fehlt aber so viel wie ganz, und nur secundäre, lösliche und nicht explosive Producte entstehen. Ein Parallelversuch, bei welchem ein und dieselbe Dimethylfulven-Xylollösung einmal bei gewöhnlicher Temperatur, das andere Mal bei ca. 90° durchgerührt wurde, ergab im ersteren Fall beginnende Ausscheidung nach 24 Stunden unter nur schwacher Gelbfärbung der Lösung, während in der Wärme rasch Bräunung und Bildung harziger Körper eintrat, welche in keiner Weise mehr die charakteristischen Eigenschaften des primären Productes zeigten, ein Beweis, dass weitergehende Zersetzung stattgefunden hat. Weitere Versuche in Xylollösung ergaben, dass sich über 50—60° nur noch die Umsetzungsproducte der primär entstandenen Peroxyde bilden.

[1]) Hierbei wurde eine Xylollösung angewendet.

Dieses Verhalten stimmt vollständig mit dem von uns constatirten Verhalten des Terpentinöls überein[1]), welches bei niederen Temperaturen zwar weniger Gesammtsauerstoff aufnimmt als in der Hitze, dagegen im ersteren Fall hauptsächlich Peroxyde, im letzteren deren harzige Umsetzungsproducte bildet. Der primäre Process der Peroxydbildung verläuft bei niedriger Temperatur rascher als der secundäre der inneren Oxydation durch Umsatz des Peroxyds; bei höherer Temperatur ist das Umgekehrte der Fall, und von gewissen Temperaturgrenzen ab ist überhaupt kein Peroxyd mehr nachzuweisen, d. h. es setzt sich jeweils im Moment seiner Bildung weiter um, ein Fall, der bei unseren gewöhnlichen Verbrennungsprocessen vorliegt.

Ein Versuch, bei welchem das Oxydationsproduct direct mit Aether ausgefällt wurde, ergab aus 15 g Dimethylfulven 22 g des Oxydationsproductes = 92 pCt. der unter Aufnahme von 2 Mol. Sauerstoff berechneten Menge.

Diesem Resultat entsprechen auch die bei der Analyse[2]) des Productes erhaltenen Zahlen:

$C_8H_{10}O_4$.

Ber. C 56.47, H 5.88, O 37.65,
Gef. » 56.24. 56.31, 56.54, » 6.20, 6.18, 6.52, » 37.56, 37.51, 37.94.

Das Product hat den ausgesprochenen Charakter eines Peroxydes und muss seiner Zusammensetzung nach als ein Diperoxyd angesehen werden. Auf Platinblech erhitzt, verpufft es schon bei 130°. Wenn es im unten geschlossenen, engen Schmelzpunktröhrchen im Schwefelsäurebade erwärmt wurde, fanden trotz kleinster Mengen bei derselben Temperatur heftige Detonationen statt, wobei wiederholt ein kleines, rundes, scharf abgegrenztes Loch durch den Boden des Becherglaschens geschlagen wurde.

Eine derartige Activirung gewöhnlichen Luftsauerstoffs durch Autoxydation eines indifferenten Kohlenwasserstoffs bei gewöhnlicher Temperatur ist immerhin bemerkenswerth, und ein analoger Fall ist uns bis jetzt nicht bekannt geworden[3]). Auch beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure tritt plötzliche, doch minder heftige Explosion ein. Einmal kam es auch vor, dass der Aether, welcher auf ca. 10 g in einer Reibschale fein zerriebenen Peroxyds gegossen wurde, sich von selbst entzündete. Wiederholte Versuche mit kleineren

[1]) Diese Berichte 33, 1091 [1900].

[2]) Wegen leichter Verpuffung musste im doppeltlangen Rohr verbrannt und die Substanz mit Kupferoxyd gemischt in zwei Schiffchen vertheilt werden. Trotzdem sind viele Analysen misslungen.

[3]) Nur bei Einwirkung von Sauerstoffgas bei niederer Temperatur auf Triäthylphosphin haben wir ebenfalls die Bildung eines explosiven Oxydationsproductes beobachtet.

Mengen zeigten diese Selbstentflammung nicht mehr, und die Bedingungen ihres Eintretens müssen noch näher festgestellt werden.

Das Peroxyd ist unlöslich in Benzol und seinen Homologen, in Alkohol, Aether, Ligroïn etc.; dagegen löst es sich beim Erwärmen, in Nitrobenzol und in Eisessig, jedoch unter Umsetzung. Aus letzterer Lösung fallen mit Wasser, auch mit Aether, weisse Flocken aus, die nicht mehr explosiv sind, überhaupt keine Peroxydreaction zeigen und folgende Zusammensetzung haben:

	Aus Eisessig mit Wasser gefällt:			Aus Eisessig mit Aether gefällt:
C	59.69	58.93	58.95	59.14
H	6.05	6.12	6.15	6.40
O	34.26	34.95	34.90	34.46.

Schon in der Kälte löst sich das Peroxyd allmählich und ebenfalls unter Umsetzung in wässrigen Alkalien.

Das Di-Peroxyd ist nicht haltbar; besonders am Licht und in der Wärme wird es rasch gelb, verliert mehr und mehr seine explosive Eigenschaft, schmilzt allmählich zwischen 120° und 130°, wird löslich in Alkohol, kaltem Eisessig etc. und leicht löslich in wässrigen Alkalien, aus welchen es dann mit Säuren ausgefällt werden kann.

Gegenüber diesen Eigenschaften fällt die Indifferenz des Peroxyds als Oxydationsmittel im gewöhnlichen Sinne auf. Es giebt mit Titansäure keine Gelbfärbung, auch beim Erwärmen nicht, ein Verhalten, das nach v. Baeyer's und unseren Untersuchungen übrigens auch andere Peroxyde zeigen. Gelbfärbung tritt nur ganz allmählich bei längerem Schütteln auf der Schüttelmaschine ein, schon nach einer Stunde unter Zusatz von etwas Aether. Gegenversuche ohne Peroxyd gaben keine Gelbfärbung. Ebenso wie Aether wirken Eisessig (am besten beide zusammen), Alkohol, Essigester, Chloroform. Diese scheinbare Indifferenz ist offenbar nur eine Folge der Unlöslichkeit des Peroxyds, dessen Lösung und Reactionsfähigkeit durch die genannten Zusätze vermittelt wird in dem Sinne der Bildung von Peroxydhydraten. Schon früher haben wir wiederholt darauf aufmerksam gemacht[1]), dass die Activität der Peroxyde durch diese Hydratbildung (Gruppe .O.OH) bedingt sei. Durch v. Baeyer's Untersuchungen ist dies neuerdings eingehend nachgewiesen worden[2]).

Die Vanadinsäure-Reaction tritt unter den gleichen Bedingungen ein wie die mit Titansäure. Dabei hält sich indessen die entstandene rothbraune Färbung nur kurze Zeit und schlägt nach ca. 12 Stunden in braun, blaugrün, zuletzt in blau um, ein Beweis, dass nach an-

---

[1]) Engler und Weissberg, diese Berichte 31, 3054 [1898], 33, 1104 [1900].

[2]) Diese Berichte 33, 1569 [1900].

fänglich oxydirender Wirkung die nun gebildeten Producte reducirend wirken.

Schüttelt man das Peroxyd 4—5 Tage lang mit peroxydfreiem Aether, so erhält man auf Zusatz von ganz verdünnter Chromsäure und etwas verdünnter Schwefelsäure deutliche Blaufärbung, also Reaction auf Hydroperoxyd. Stärker wird die Bläuung bei Zusatz von noch etwas Eisessig. Dieser Nachweis bietet aber dadurch Schwierigkeiten und missglückt oft, dass das aus dem Peroxyd gebildete Product — ähnlich wie bei der Vanadinsäure-Reaction — wieder reducirend auf die Ueberchromsäure, selbst auf die überschüssige Chromsäure, unter Bildung von grünem Chromoxyd einwirkt.

Auch mit Jodkalium giebt das Peroxyd direct keine Reaction, offenbar auch nur in Folge seiner Unlöslichkeit. Man erhält dagegen Jodausscheidung unter Zusatz von Eisessig, auch von Mineralsäuren.

Lässt man Luft oder Sauerstoffgas direct auf Dimethylfulven, also ohne Lösungsmittel, einwirken, so entsteht, wie schon Thiele fand, ein harziges Product, das noch unverändertes, vielleicht auch polymerisirtes Dimethylfulven einschliesst, weshalb auch unsere directen Bestimmungen des aufgenommenen Sauerstoffs keine befriedigenden Resultate ergaben. Es wurde stets zu wenig Sauerstoff gefunden. Auch der aus dem Harz ausgeschiedene Peroxydkörper ergab bei der Analyse zu wenig Sauerstoff.

Autoxydation des Methyl-Aethyl-Fulvens, $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>C:C_5H_4$.

Dieses Fulven wurde durch Condensation von Cyclopentadiën mit Methyl-Aethyl-Keton, nach Thiele's Methode unter Zusatz von Natriumalkoholat, neu dargestellt. Es bildet eine orange gefärbte Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck bei ca. 185° ohne stärkere Zersetzung siedet.

Dasselbe verhält sich in jeder Beziehung analog dem Dimethylfulven. Auch hier erhält man ein Di-Peroxyd leicht beim Durchleiten von Sauerstoffgas durch die Benzollösung, aus der es sich bei gewöhnlicher Temperatur im zerstreuten Tageslicht, falls man nicht rührt, nach ca. 7-tägigem Einwirken ausscheidet. Die Bildung des Peroxyds geht also etwas langsamer vor sich als beim Dimethylfulven. Sein sonstiges Verhalten ist in der Hauptsache das gleiche wie das des oben beschriebenen Peroxyds.

Autoxydation des Methyl-Phenyl-Fulvens, $\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}>C:C_5H_4$.

Dieses schon von Thiele aus Cyclopentadiën und Acetophenon erhaltene Fulven nimmt den Sauerstoff wesentlich langsamer auf. Trübung der Benzollösung durch gebildetes Peroxyd ist erst nach etwa 6 Wochen zu bemerken, doch lässt sich schon viel früher durch

Aether reichlich Peroxyd ausscheiden, das sich dann aber, einmal ausgeschieden, in Benzol, selbst beim Erwärmen, nicht mehr auflöst. Das mit Aether ausgefällte und gewaschene, weisse Pulver ergab:

$C_{13}H_{12}O_4$.

Ber. C 67.24, H 5.17, O 27.59,
Gef. » 67.51, 67.34, 66.89, » 5.33, 5.66, 5.62, » 27.16, 27.00, 27.49.

Im Uebrigen zeigt auch dieses Di-Peroxyd die wesentlichsten Eigenschaften der vorerwähnten Autoxydationsproducte: ein in den meisten Lösungsmitteln unlösliches, mit Natronlauge löslich werdendes, weisses Pulver, welches beim Erhitzen verpufft.

Das von Thiele ebenfalls schon beschriebene feste Dibenzyl-Fulven nimmt auch in Benzollösung den Sauerstoff nur äusserst langsam auf, sodass eine Darstellung eines Di-Peroxydes bisher nicht gelungen ist. Erst nach monatelangem Durchleiten von Sauerstoff scheidet Aether spärliche weisse Flocken aus.

Autoxydation des Cyclopentadiëns.

Es erschien auffallend, dass die Fulvene mit solcher Leichtigkeit Sauerstoff aufnehmen, ohne dass bisher eine ähnliche Aufnahmefähigkeit an dem jenen Kohlenwasserstoffen zu Grunde liegenden Kern des Cyclopentadiëns beobachtet worden wäre. Wir haben deshalb frisch destillirtes, reines Cyclopentadiën mit Sauerstoff behandelt und dabei vorläufig gefunden, dass auch dieses autoxydirt wird. In einem Falle haben 2.033 g Cyclopentadiën innerhalb einer Woche 0.5945 g Sauerstoff aufgenommen, während zur Bildung des Di-Peroxydes 1.97 g Sauerstoff hätten absorbirt sein müssen. Es sind also nur ca. 30 pCt. der berechneten Menge angelagert worden. Dabei wurde das Cyclopentadiën in ein Glaskügelchen eingeschlossen, in einem mit eingeschliffener und mit Glaswolle gefüllter Zuleitungsröhre versehenen Glaskölbchen zertrümmert und durch vorher eingegebene grobe Glassplitter möglichst vertheilt der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt. Die zu geringe Menge absorbirten Sauerstoffs erklärt sich theils durch die harzige Consistenz des Productes, wodurch die inneren Theile ausser Berührung kamen mit dem Sauerstoff, theils aber auch durch die von Krämer beobachtete leichte Bildung von Di-Cyclopentadiën. Möglich aber auch, dass der Kohlenwasserstoff trotz zweier Doppelbindungen nur 1 Mol. Sauerstoff aufnimmt. Das Verhalten des Cyclopentadiëns wird noch weiter geprüft werden.

Hälftige Abgabe des gebildeten Peroxydsauerstoffs an Acceptoren.

Wie aus unseren früheren Mittheilungen hervorgeht, gelang es nicht, aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, zwei Amylenen und einem Hexylen, reine Peroxyde durch Autoxydation zu erhalten. Wohl

zeigten die erhaltenen Producte die empirische Zusammensetzung der Peroxyde, sie enthielten aber höchstens 45 pCt. des berechneten Peroxydsauerstoffs. Der Rest des Autoxydationsproductes besteht ohne Zweifel aus einem durch innere Umlagerung gebildeten gewöhnlichen Oxydationsproduct, mit dessen Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

Dagegen ist es uns, ähnlich wie dies früher schon bei Triäthylphosphin und Bittermandelöl und im hiesigen Laboratorium auch für Terpentinöl [1]) nachgewiesen worden ist, gelungen, die Menge des gesammten activirten Sauerstoffs indirect dadurch zu bestimmen, dass durch Schütteln mit Indigo die jeweils hälftig an diesen übertragene Sauerstoffmenge festgestellt wurde.

Hexylen und Indigo. 0.02 g Hexylen in ca. 20 ccm Benzol wurden in einem Schüttelgefäss mit indigoschwefelsaurem Natrium (ca. $^1/_{25}$-normal) unter wiederholtem Nachgeben von Sauerstoff so lange geschüttelt, bis keine Entfärbung mehr eintrat, was allerdings gegen 14 Tage Zeit in Anspruch nahm. Zur Vermeidung von Kork und Kautschuk diente als Aufnahmegefäss ein cylindrischer Scheidetrichter, der auf der Schüttelmaschine befestigt und an seiner Ablassröhre mit dem Sauerstoffbehälter verbunden war, so dass durch zeitweiliges Oeffnen des Hahns Sauerstoff nachgegeben werden konnte. Die Indigolösung wurde in immer kleineren Portionen in dem Maasse zugesetzt, als die früheren Mengen beinahe entfärbt waren. Bei zwei derartigen Versuchen wurden ziemlich genau 17.5 ccm Indigolösung verbraucht. Bei einem dritten Versuch wurde die nach den ersten Versuchen beobachtete Indigomenge sofort im Ganzen zugesetzt und auch hierbei trat Entfärbung ein, während nachgesetzte kleine Mengen Indigolösung nicht mehr entfärbt wurden.

Die Aufnahme von O_2 und die Wiederabgabe von 1 Atom Sauerstoff an Indigo würden die Entfärbung von 17.65 ccm Indigolösung zur Voraussetzung haben, sodass rund 99 pCt. der theoretischen Menge durch Autoxydation aufgenommen worden sein mussten. || Die Bildung eines Peroxydes $C_6H_{12}O_2$ darf hiernach als erwiesen gelten.

Dimethylfulven und Indigo, in gleicher Weise und unter Zusatz von etwas Eisessig mit Sauerstoff behandelt, ergaben die folgenden Resultate:

Angewandtes Dimethylfulven	Dem entfärbten Indigo entsprechende Sauerstoffmenge	Berechnete hälftige Sauerstoffmenge für Aufnahme von $2O_2$	pCt. der theoretischen Menge
0.180 g	0.0496 g	0.0543	91.3
0.180 »	0.0456 »	0.0543	84.0
0.200 »	0.0600 »	0.0600	100.0
0.200 »	0.0544 g	0.0600	91.4.

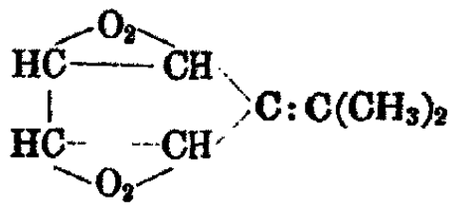
[1]) Diese Berichte 33, 1091 [1900].

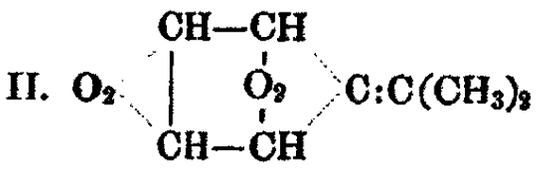
Hierdurch darf die Bildung des Di-Peroxydes auch indirect als nachgewiesen gelten.

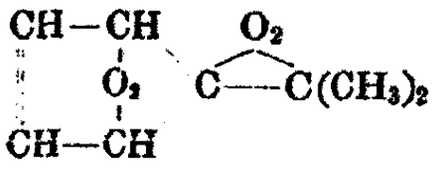
Bei diesen Versuchen wurde, als den zuerst angestellten, zuviel des Kohlenwasserstoffs zur Anwendung gebracht, auch nur von Zeit zu Zeit mit der Hand geschüttelt; es dauerte deshalb auch ca. 4 Wochen, bis keine weitere Entfärbung des Indigos eintrat, weshalb bei den Versuchen mit Hexylen erheblich weniger genommen und mit der Maschine geschüttelt wurde.

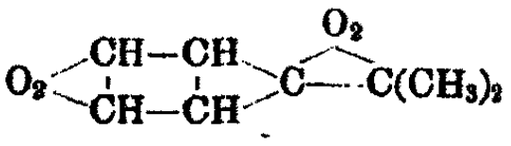
Versuche, bei denen Jodkalium, Zinnchlorür u. a. als Acceptor verwendet wurden, führten nicht zum Ziel.

Ist für die Peroxyde der Aethylenkohlenwasserstoffe die Constitution eine gegebene, indem die zwei Sauerstoffatome unter Bildung der Gruppe $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{O}}\!-\!\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{O}}$ die Doppelbindung lösen, so ist dafür die Constitution der Di-Peroxyde der Fulvene noch zweifelhaft, denn da drei Doppelbindungen vorhanden sind, muss noch festgestellt werden, welche der folgenden Formeln dem primär gebildeten Di-Peroxyd zukommt:

I. 

II. 

III. 

IV. 

Da gerade der Eintritt der Gruppe $:C(CH_3)_2$ die Autoxydation wesentlich zu begünstigen scheint, dürfte auch ein Angriff an dieser Stelle, zumal im Hinblick auf das Verhalten der Aethylene, als wahrscheinlich gelten, sodass dann nur noch die beiden Formeln III und IV in Frage kämen. Von diesen beiden hat Formel III die meisten Gründe für sich.

Nach Wahrnehmungen Thiele's, mit denen diejenigen anderer Forscher übereinstimmen, verschiebt sich die Gruppe .C:C.C:C. durch Addition von Halogenen etc. besonders leicht in die Form $\overset{\cdot}{\underset{X}{C}}.C.C:C.\overset{\cdot}{\underset{X}{C}}$. Analog diesem Vorgang muss der Sauerstoff gemäss Schema III in den Cyclopentadiënkern des Dimethylfulvens eintreten. Für III spricht aber auch noch die grosse Wahrscheinlichkeit, dass in den ausgeschiedenen Di-Peroxyden nicht die einfachen, sondern

polymeren Moleküle vorliegen. Amorphe Beschaffenheit, Unlöslichkeit und relative Indifferenz erklären sich am besten durch diese Annahme, die noch gestützt wird durch die neuerdings von Kronstein im hiesigen Laboratorium gemachte Beobachtung, dass Polymerisationen häufig mit Oxydationsprocessen in naher Beziehung stehen. Auch unsere, schon weiter oben mitgetheilte Wahrnehmung, dass bei Einwirkung von Sauerstoff auf Methylphenylfulven zuerst ein in Benzol lösliches Product entsteht, das durch Ausfällen mit Aether unlöslich wird, erklärt sich am einfachsten durch Annahme einer Polymerisation. — Eine solche ist aber am ungezwungensten unter Annahme der Formel III denkbar, sehr schwer nach Formel IV; denn wie schon G. Krämer beim Uebergang des Cyclopentadiëns in das Di-Cyclopentadiën gegenseitige Lösung je einer Doppelbindung annimmt, so muss auch eine ähnliche Lösung bei Bildung der polymeren Di-Peroxyde noch möglich sein, welcher Voraussetzung nur Formel III entspricht. Man könnte dabei an ein Tetra-Peroxyd des Dicyclopenadiënfulvens denken, wobei volle Sättigung sämmtlicher ursprünglichen drei Doppelbindungen vorhanden wäre; wir halten indessen auch diese Formel aus verschiedenen Gründen nicht für wahrscheinlich, glauben vielmehr in Analogie mit den von Kronstein demnächst zu veröffentlichenden Beobachtungen auf noch höher polymerisirte Moleküle unter Ringschliessung der gelösten Doppelbindungen schliessen zu sollen.

Welcher Art die aus den Peroxyden der Fulvene gebildeten Umlagerungsproducte sind, soll durch weitere Untersuchungen festgestellt werden. Möglich, dass auch hierbei durch Einschiebung von Sauerstoff, ähnlich wie dies v. Baeyer in neuester Zeit für das Menthon-Peroxyd nachgewiesen hat, lactonartige Körper entstehen; dafür spricht vorerst die Löslichkeit derselben in wässrigen Alkalien und ihre Fällbarkeit daraus mit Säuren.

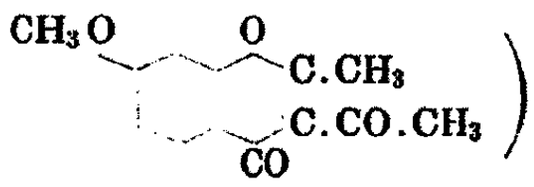
Wir wollen nicht schliessen, ohne Hrn. Prof. Dr. Krämer, durch dessen freundliches Entgegenkommen wir in Besitz der für diese Untersuchungen erforderlichen grösseren Mengen Di-Cyclopentadiëns gelangten, unseren wärmsten Dank ausgesprochen zu haben.

449. St. v. Kostanecki und L. Lloyd: Studien in der Chromongruppe.

(Eingegangen am 13. August 1901).

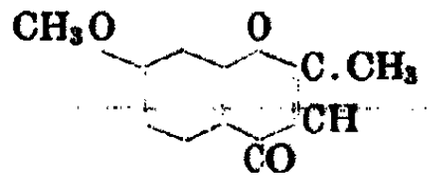
Vor Kurzem haben Kostanecki und Różycki[1]) mitgetheilt, dass die von Nagai und Tahara durch Kochen des Päonols resp. Resacetophenons mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhaltenen Condensationsproducte als Chromonderivate zu betrachten sind.

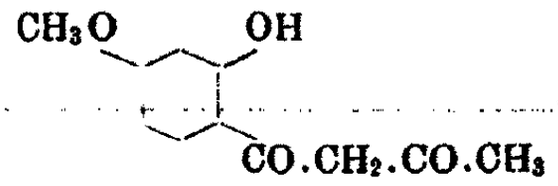
Wenn nun durch diese Mittheilung die von Nagai und Tahara isolirten Hauptproducte vollständig aufgeklärt worden sind, so liessen wir noch einige secundäre Producte unerwähnt, um die sich für dieselben aus der Arbeit von Kostanecki und Różycki ergebende Constitution einer Controlle zu unterwerfen. Unsere heutige Mittheilung gilt zwei Verbindungen, die Nagai aus seinem Dehydrodiacetylpäonol (nach Kostanecki und Różycki dem 3-Methoxy-α-Acetyl-β-Methylchromon,



erhalten hat: dem Hydroxyacetylpäonol und dem Dehydromethylacetylpäonol.

Nagai[2]) zeigte, dass im 3-Methoxy-α-Acetyl-β-Methylchromon bei gelinder Einwirkung von alkoholischem Kali die Acetylgruppe durch ein Atom Wasserstoff ersetzt und ausserdem noch ein Molekül Wasser aufgenommen wird. Es entsteht eine Kaliumverbindung $C_{11}H_{11}KO_4$, aus der durch vorsichtige Behandlung mit Mineralsäuren das Hydroxyacetylpäonol, $C_{11}H_{12}O_4$, gewonnen werden kann. Da nun das Hydroxyacetylpäonol beim Kochen mit verdünnter Salzsäure ein Molekül Wasser verliert, indem es in das 3-Methoxy-β-Methylchromon (I) übergeht, so ist es als 4-Methoxy-Benzoylaceton (II) zu betrachten, dessen Entstehung aus dem 3-Methoxy-α-Acetyl-β-Methylchromon folgendermaassen zu erklären ist.

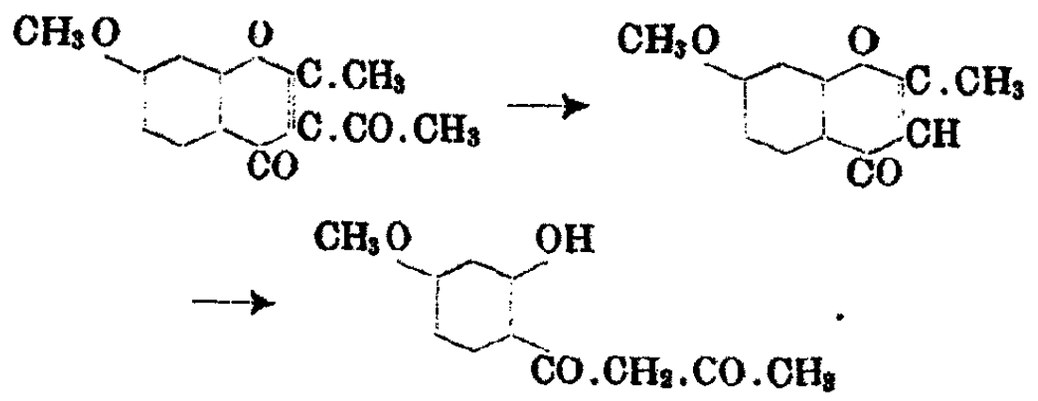
I. 

II. 

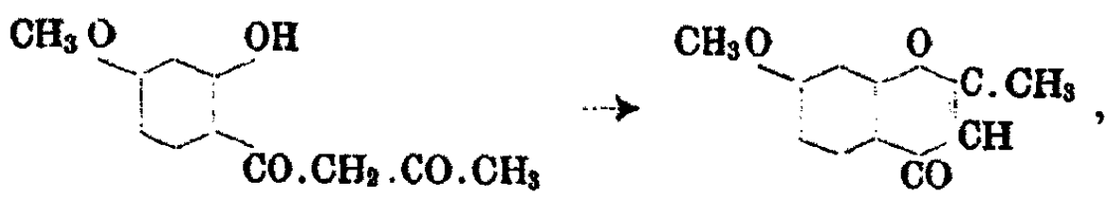
Im 3-Methoxy-α-Acetyl-β-Methylchromon ist, wie Kostanecki und Różycki bereits hervorgehoben haben, die Acetylgruppe in ähn-

[1]) Diese Berichte 34, 102 [1901]. [2]) Diese Berichte 25, 1284 [1892].

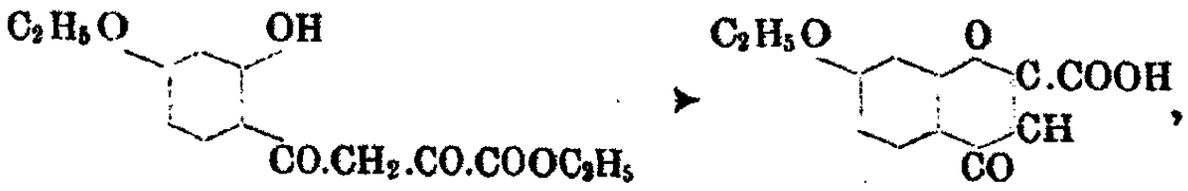
licher Weise gebunden wie im Acetessigester. Sie wird durch Alkalien leicht abgespalten, indem der Acetessigsäurerest eine Säurespaltung erleidet. Gleichzeitig wird aber durch den Einfluss des alkoholischen Kalis der γ-Pyronring geöffnet und unter Wasseraufnahme ein β-Diketon, das 4-Methoxy-2-Oxy-Benzoylaceton, gebildet:



Die Eigenschaften des Hydroxyacetylpäonols stimmen mit dieser Auffassung gut überein. Es geht beim Kochen mit Salzsäure ebenso leicht in ein Chromonderivat über:



wie der 4-Aethoxy-2-Oxy-Benzoylbrenztraubensäureäthylester[1]):



welche Verbindung ebenfalls ein *o*-Oxy-β-Diketon ist.

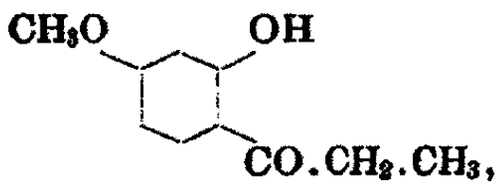
Sehr interessant ist das Verhalten des Hydroxyacetylpäonols beim Methyliren. Wie Nagai gefunden hat, liefert das Hydroxyacetylpäonolkalium bei der Einwirkung von Methyljodid das Dehydromethylacetylpäonol, $C_{13}H_{12}O_3$, indem ein Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe ersetzt und gleichzeitig ein Molekül Wasser abgespalten wird. Das Dehydromethylacetylpäonol wird durch kochende Alkalien glatt in einen phenolartigen Körper, das Isomethylpäonol, und Essigsäure nach folgender Gleichung gespalten:

$$C_{12}H_{12}O_3 + 2H_2O = C_{10}H_{12}O_3 + C_2H_4O_2.$$

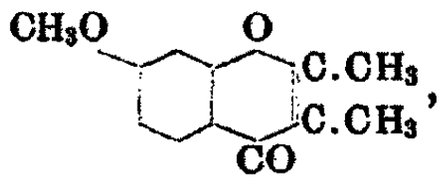
---

[1]) S. die Mittheilung von Kostanecki, Paul und Tambor in diesem Hefte der Berichte (S. 2475).

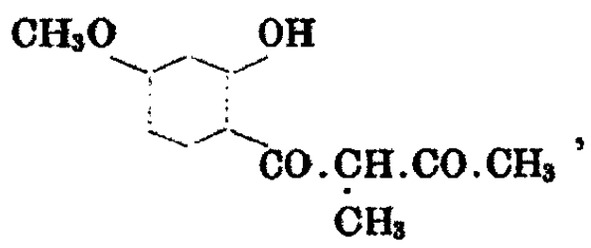
Das Isomethylpäonol hat Tahara[1]) näher untersucht und durch die Synthese desselben bewiesen, dass es Propionylresorcinmonomethyläther,



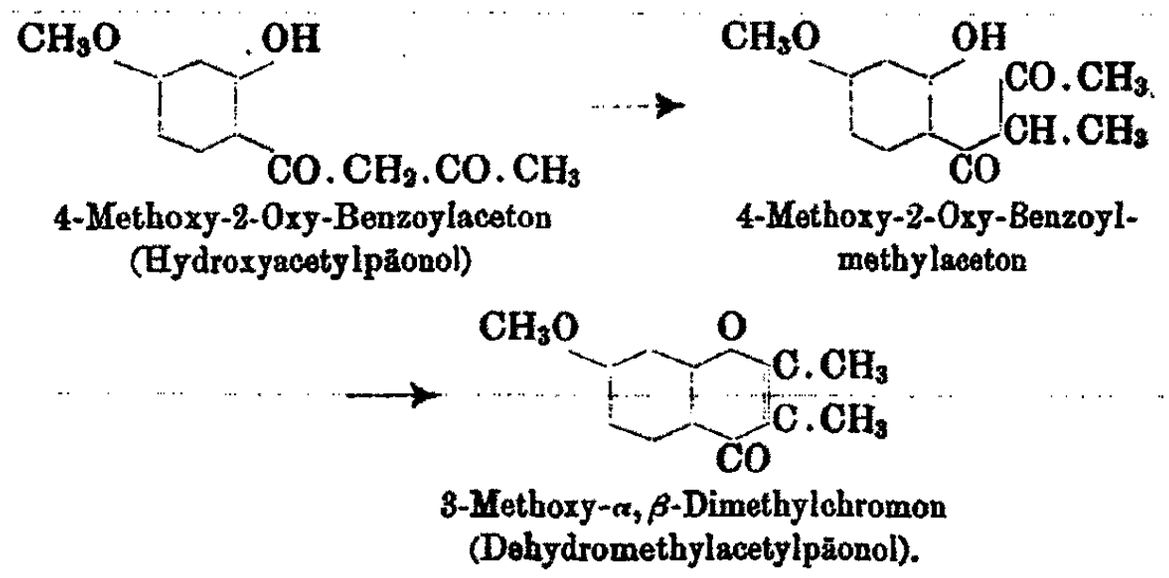
ist. Hiernach würde das Dehydromethylacetylpäonol als 3-Methoxy-α,β-Dimethylchromon,



aufzufassen sein, dessen Entstehung aus dem Hydroxyacetylpäonol folgendermaassen erklärt werden kann: Das Hydroxyacetylpäonol liefert beim Methyliren eine *C*-Methylverbindung, indem ein Wasserstoffatom der zwischen zwei Carbonylen befindlichen Methylengruppe durch eine Methylgruppe ersetzt wird. Es entsteht ein β-Diketon von der Formel:

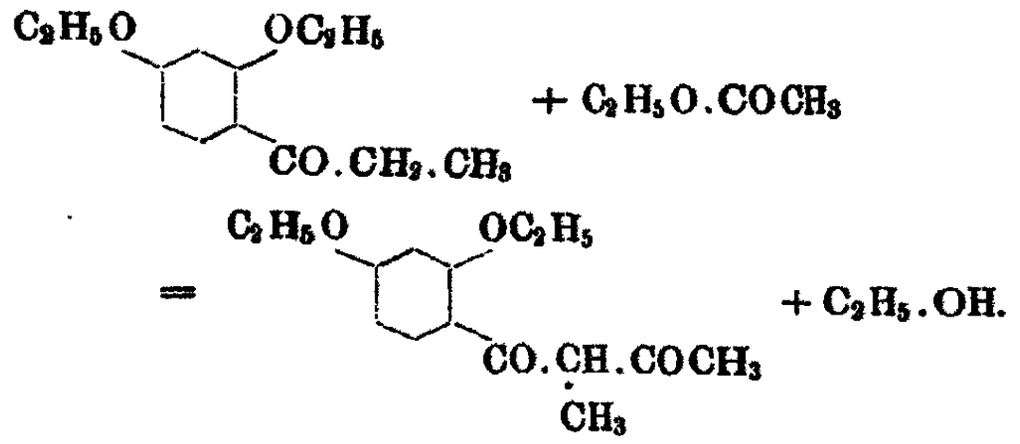


welches unter Wasserabspaltung in das 3-Methoxy-α,β-Dimethylchromon übergeht.

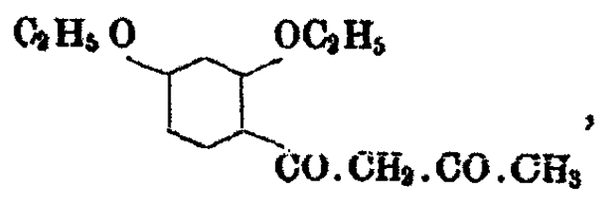


[1]) Diese Berichte 25, 1292 [1892].

Die aus der Arbeit von Kostanecki und Różycki gezogenen Schlussfolgerungen über die Natur des Hydroxyacetylpäonols mussten nun noch controllirt werden. Es erschien uns aber überflüssig, alle Versuche von Nagai und Tahara zu wiederholen, da sich die experimentellen Angaben dieser beiden Forscher bisher durchwegs als richtig erwiesen haben. Wir zogen vor, das 3-Methoxy-α,β-Dimethylchromon zu synthetisiren und es mit dem Dehydromethylacetylpäonol zu vergleichen. Zu diesem Zwecke gingen wir vom Propionylresorcindiäthyläther aus und liessen auf denselben Essigsäureester bei Gegenwart von metallischem Natrium einwirken. Es resultirte das 2.4-Diäthoxy-Benzoyl-Methylaceton:

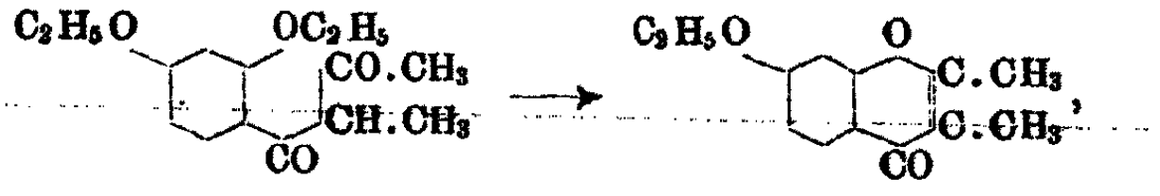


Dasselbe β-Diketon erhielten wir auch durch Methylirung des 2.4-Diäthoxy-Benzoylacetons[1])



wodurch bewiesen ist, dass dieses β-Diketon bei der Alkylirung eine C-Alkylverbindung ergiebt.

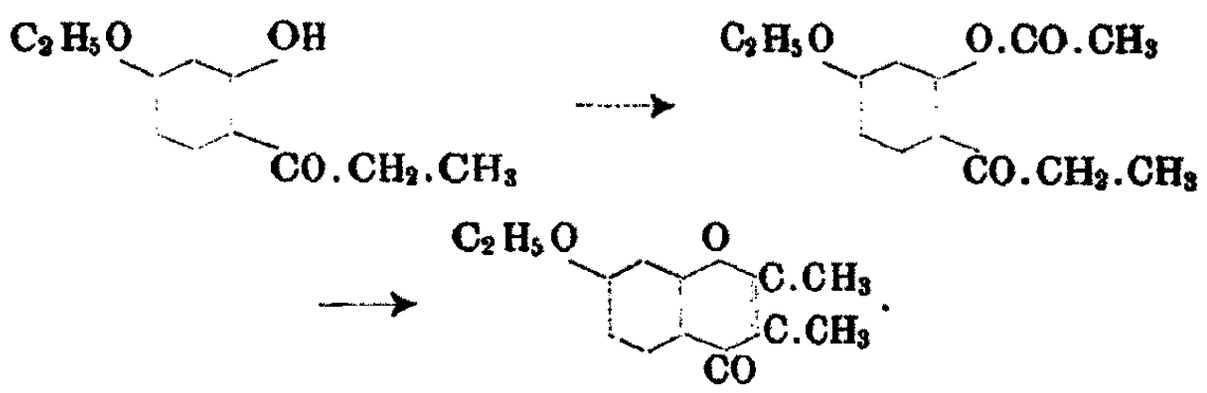
Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure ging das auf diesen beiden Wegen dargestellte 2.4-Diäthoxy-Benzoyl-Methylaceton in das 3-Aethoxy-α,β-Dimethylchromon über:



welch' letztere Verbindung am leichtesten durch dreistündiges Kochen

[1]) Bloch und Kostanecki, diese Berichte 33, 471 [1900].

des Propionylresorcinmonoäthyläthers mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhalten werden kann[1]):

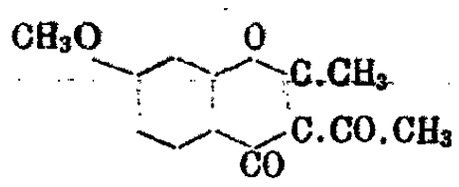


Das 3-Aethoxy-α,β-Dimethylchromon geht nun beim längeren Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure in das 3-Oxy-α,β-Dimethylchromon über. Wird dieses methylirt, so entsteht das 3-Methoxy-α,β-Dimethylchromon, welches alle Eigenschaften des von Nagai beschriebenen Dehydromethylacetylpäonols besitzt. Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, dass beide Verbindungen identisch sind.

Uebrigens lässt sich das 3-Methoxy-α,β-dimethylchromon leicht und mit guter Ausbeute darstellen, wenn man den Propionylresorcinmonoäthyläther mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat etwa drei Stunden kocht.

---

[1]) Dieser Versuch ist noch aus folgendem Grunde wichtig. Kostanecki und Różycki haben dargelegt, dass das von Nagai durch Kochen des Päonols mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhaltene Condensationsproduct $C_{13}H_{12}O_4$ die Constitution



besitzt, da es durch Abspaltung der Acetylgruppe in das 3-Methoxy-β-Methylchromon übergeht. Wegen der leichten Abspaltbarkeit der Acetylgruppe wurde angenommen, dass dieselbe am α-Kohlenstoffatom hafte, da sie in dieser Stellung in ähnlicher Weise gebunden ist wie im Acetessigester und bei eingetretener Säurespaltung des Acetessigsäurerestes leicht eliminirbar sein muss. Die Richtigkeit dieser Ansicht kann nun als bewiesen gelten. Im Propionylresorcinmonoäthyläther ist dasjenige Wasserstoffatom, welches beim Päonol durch die Acetylgruppe ersetzt wird, nicht vorhanden, sondern an seiner Stelle befindet sich eine Methylgruppe, deshalb liefert der Propionylresorcinmonoäthyläther beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat ein Chromonderivat, welches im Gegensatz zu dem aus Päonol entstehenden Producte keine Acetylgruppe enthält.

Aethylirung des Propionylresorcins.

Das nach der Methode von Nencki und Sieber von Goldzweig und Kaiser[1]) dargestellte Propionylresorcin haben wir genau unter denselben Bedingungen äthylirt, welche Kostanecki und Tambor[2]) für die Gewinnung der Aethyläther des Resacetophenons gewählt hatten.

Der

Propionylresorcinmonoäthyläther,

$C_6H_3(\overset{1}{O}H).(O\overset{3}{C_2}H_5).(CO.\overset{6}{C_2}H_5)$,

krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 54°.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68.04, H 7.21.
Gef. » 68.19, » 7.22.

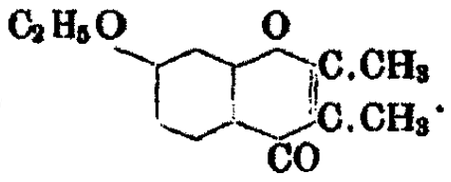
Propionylresorcindiäthyläther, $C_6H_3(O\overset{1.3}{C_2}H_5)_2.(CO.\overset{6}{C_2}H_5)$.

Weisse Blättchen (aus Alkohol). Schmp. 72°.

$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70.27, H 8.10.
Gef. » 70.16, » 8.01.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat auf Propionylresorcinmonoäthyläther.

3-Aethoxy-α,β-dimethylchromon,



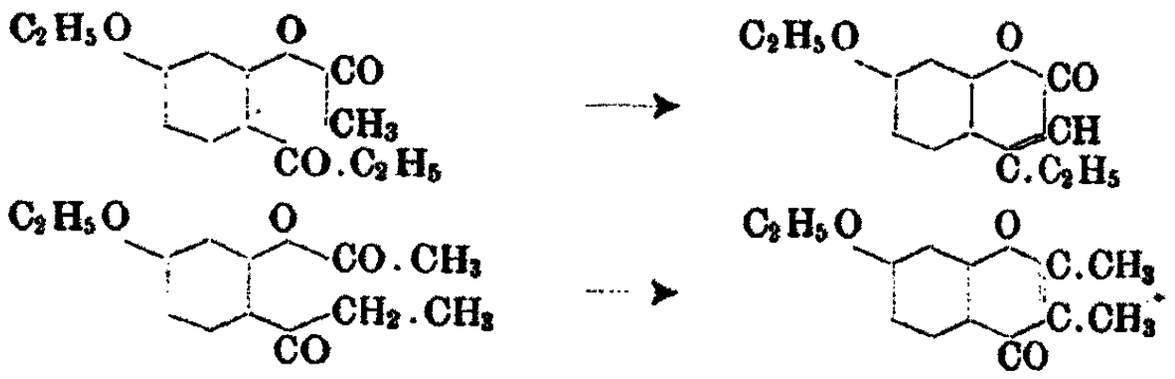
10 g Propionylresorcinmonoäthyläther werden mit dem gleichen Gewicht wasserfreiem Natriumacetat und dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid während drei Stunden gelinde gekocht. Man trägt alsdann den Kolbeninhalt in Wasser ein, rührt häufig um, um das Essigsäureanhydrid möglichst vollständig zu zersetzen, und bringt die erhaltene krystallinische Masse auf poröses Porcellan. Zur Reinigung wird die Substanz einige Male aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so dicke Säulen, die bei 124° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit violettblauer Fluorescenz aufgenommen werden.

$C_{13}H_{14}O_3$. Ber. C 71.56, H 6.42.
Gef. » 71.25, 71.46, 71.33, » 6.53, 6.30, 6.53.

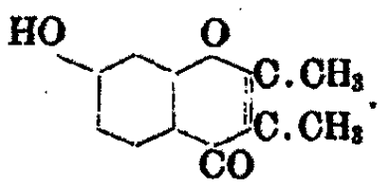
Die Entstehung der Verbindung $C_{13}H_{14}O_3$ beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat lässt sich in sehr einfacher Weise erklären. Es bildet sich im ersten Stadium der Reaction die Acetylverbindung des Propionylresorcinmonoäthyläthers, welche beim längeren Kochen ein Molekül Wasser verliert und in

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 43, 90 [1891].
[2]) Diese Berichte 28, 2302 [1895].

den Körper $C_{13}H_{14}O_3$ übergeht. Theoretisch kann der Wasseraustritt auf zweifache Weise erfolgen, und es kann im ersteren Falle der β-Aethyl-umbelliferonäthyläther, im zweiten Falle das 3-Aethoxy-α,β-dimethylchromon entstehen:

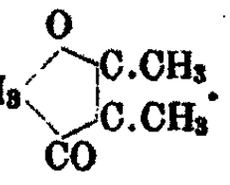


Die von uns isolirte Verbindung besitzt nun in ihrem Verhalten keine Aehnlichkeit mit den Cumarinen. Dass sie in der That nicht der β-Aethyl-umbelliferonäthyläther, sondern das 3-Aethoxy-α,β-dimethylchromon darstellt, beweist ihre Synthese aus einem β-Diketon, dem 2.4-Diäthoxy-benzoyl-methylaceton (s. u.).

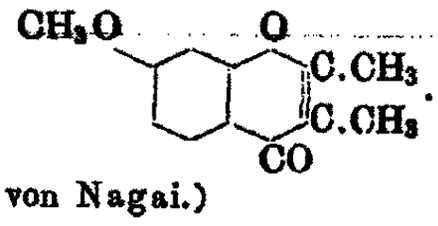
3-Oxy-α,β-dimethylchromon, 

Wird das 3-Aethoxy-α,β-dimethylchromon mit starker Jodwasserstoffsäure einige Zeit gekocht, so wird es in eine alkalilösliche Verbindung, das 3-Oxy-α,β-dimethylchromon, übergeführt. Das 3-Oxy-α,β-dimethylchromon krystallisirt aus Alkohol in schönen, anscheinend rhombischen Prismen vom Schmp. 262°. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit violettblauer Fluorescenz aufgenommen; seine Lösung in Natronlauge ist farblos und fluorescirt bläulich.

$C_{11}H_{10}O_3$. Ber. C 69.47, H 5.27.
Gef. » 69.37, » 5.20.

3-Acetoxy-α,β-dimethylchromon, $(CH_3\overset{3}{C}O.O).C_6H_3$ 

Prachtvolle, lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 116°.
$C_{13}H_{12}O_4$. Ber. C 67.22, H 5.17.
Gef. » 67.15, » 5.22.

3-Methoxy-α,β-dimethylchromon, 

(Dehydromethylacetylpaeonol von Nagai.)

Das 3-Oxy-α,β-dimethylchromon lässt sich sehr leicht durch Erwärmen seiner alkoholischen Lösung mit Kalihydrat und Methyljodid

methyliren. Der erhaltene Methyläther krystallisirt aus Alkohol in dicken Nadeln, die bei 126—127° (Nagai giebt für sein Dehydromethylacetylpaeonol 126° an) schmelzen. Er liefert mit Salzsäure ein schön krystallisirendes, leicht zersetzbares Additionsproduct. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit violettblauer Fluorescenz.

$C_{12}H_{12}O_3$. Ber. C 70.58, H 5.98.
Gef. » 70.52, » 6.00.

Sehr bequem lässt sich das 3-Methoxy-α,β-dimethylchromon darstellen, wenn man Propionylresorcin nach Tahara methylirt und den erhaltenen Propionylresorcinmonomethyläther (Isomethylpaeonol Nagai's) 3 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat kocht.

$C_{12}H_{12}O_3$. Ber. C 70.58, H 5.98.
Gef. » 70.49, » 6.02.

Einwirkung von Essigsäureäthylester auf Propionylresorcindiäthyläther.

2.4-Diäthoxy-benzoyl-methylaceton,

$$(C_2H_5O)_2^{2.4}C_6H_3.CO.CH(CH_3).CO.CH_3.$$

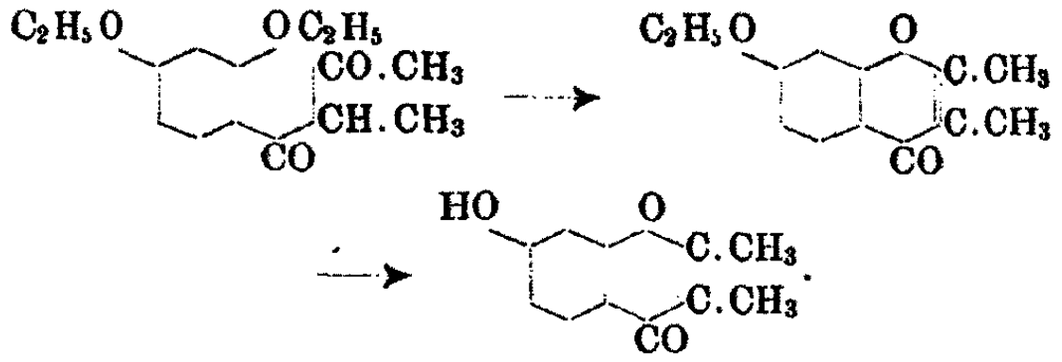
Zu einer Lösung von 2 g Propionylresorcindiäthyläther in 8 g Essigsäureester werden 0.4 g granulirtes Natrium hinzugegeben. Es tritt eine schwache Erwärmung ein, und es entsteht eine gelatinöse Masse, die man im gut verschlossenen Kolben 24 Stunden sich selbst überlässt. Man löst alsdann den Kolbeninhalt in Alkohol auf, eventuell unter Zusatz von Kalilauge, filtrirt und giesst die klare Lösung in Wasser ein. Nach einigem Stehen scheidet sich das β-Diketon in schönen Nadeln aus, die abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält so weisse Blätter, die bei 72.5° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird.

$C_{15}H_{20}O_4$. Ber. C 63.18, H 7.57.
Gef. » 67.99, » 7.70.

Kocht man das beschriebene β-Diketon mit Jodwasserstoffsäure ca. 1 Stunde und giesst die Lösung in Natriumbisulfitlösung, so erhält man einen roth gefärbten Niederschlag, der nach völliger Entfernung des Jods mit Alkali ausgezogen wird. Der ungelöste Theil wird mehrmals aus verdünntem Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. Er bildet dicke Säulen vom Schmp. 124°, die alle Eigenschaften des oben beschriebenen 3-Aethoxy-α,β-dimethylchromons zeigen.

$C_{13}H_{14}O_3$. Ber. C 71.56, H 6.42.
Gef. » 71.53, » 6.20.

Das so dargestellte 3-Aethoxy-α,β-dimethylchromon lässt sich durch längeres Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure entäthyliren und liefert glatt das 3-Oxy-α,β-dimethylchromon (Schmp. 262°).

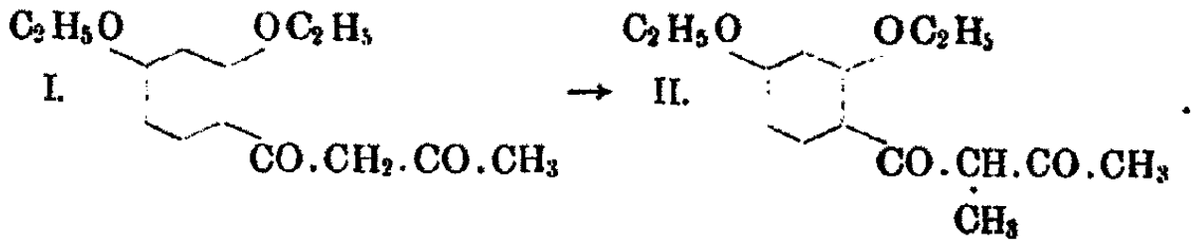


Analyse des 3-Oxy-α,β-dimethylchromons:

$C_{11}H_{10}O_3$. Ber. C 69.47, H 5.27.
Gef. » 69.31, » 5.31.

Verhalten des 2.4-Diäthoxybenzoyl-acetons beim Methyliren.

Das nach der Vorschrift von Bloch und Kostanecki dargestellte 2.4-Diäthoxybenzoyl-aceton (I) wird durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Methyljodid und Kalihydrat in das 2.4-Diäthoxy-benzoyl-methylaceton (II) übergeführt.



Das erhaltene Product krystallisirte aus verdünntem Alkohol in weissen Blättern, die bei 72.5° schmolzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt wurde.

$C_{15}H_{20}O_4$. Ber. C 68.18, H 7.57.
Gef. » 68.02, » 7.34.

Um seine Identität mit dem aus Propionylresorcindiäthyläther und Essigsäureäthylester dargestellten 2.4-Diäthoxybenzoyl-methylaceton zu beweisen, haben wir es durch einstündiges Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure in das 3-Aethoxy-α,β-dimethylchromon vom Schmelzpunkt 124° übergeführt, aus welchem das 3-Oxy-α,β-dimethylchromon, $C_{11}H_{10}O_3$, Schmp. 262°, in der beschriebenen Weise gewonnen wurde.

$C_{11}H_{10}O_3$. Ber. C 69.47, H 5.27.
Gef. » 69.56, » 5.00.

Bern, Universitätslaboratorium.

450. Alfred Einhorn und Hermann Pfeiffer: Ueber das Disalicylid.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

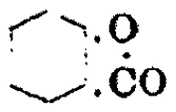
(Eingegangen am 14. August 1901.)

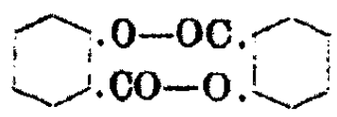
Von den Anhydriden der Salicylsäure sind am besten das Tetra- und Poly-Salicylid von Anschütz charakterisirt. Diese Verbindungen zeichnen sich von den übrigen Anhydroverbindungen der Salicylsäure, welche Anschütz in seiner Abhandlung: »Ueber Salicylidbildung«[1]), zusammengestellt hat, durch ihre Krystallisationsfähigkeit vortheilhaft aus, während die anderen dort genannten Verbindungen, mit Ausnahme des Salicylids von H. Schiff, amorph sind. Die einheitliche Natur dieser amorphen Anhydride scheint uns übrigens nicht in allen Fällen sichergestellt zu sein, und bei der Wiederholung der Versuche von H. Schiff konnte aus seinem Salicylid, beim Umkrystallisiren aus Chloroform, im Wesentlichen das Tetrasalicylidchloroform von Anschütz isolirt werden; es ist demnach dieses Salicylid, von welchem H. Schiff[2]) angiebt, dass es zum grössten Theil bei 195—200° schmilzt und sich dabei theilweise zersetzt, sodass es erst bei 220—225° vollständig flüssig wird, und dessen einheitliche Zusammensetzung Anschütz schon mit Recht angezweifelt hat, aus der Liste der chemischen Verbindungen zu streichen.

Die Anhydridbildung aus der Salicylsäure ist in der Mehrzahl der Fälle bisher in Gegenwart freier Säure vorgenommen worden, welche wir bei unseren Versuchen dadurch haben ausschliessen können, dass wir in Pyridinlösung arbeiteten. Einhorn und Hollandt[3]) haben gezeigt, dass bei der Einwirkung der molekularen Menge Phosgen auf die Lösung einer Säure und eines Phenols in Pyridin die acylirten Phenole entstehen. Bei diesem Process wirkt das Phosgen offenbar in erster Linie auf die Carboxylgruppe, und es war daher zu erwarten, dass bei der Einwirkung von Phosgen auf in Pyridin gelöste Salicylsäure das Carboxyl vor dem Hydroxyl reagiren und sich in der ersten Phase der Reaction das bisher nicht zugängliche Salicylsäurechlorid bilden würde. Das scheint auch in der That der Fall zu sein; trotzdem ist es uns aber doch nicht gelungen, das Salicylsäurechlorid als solches oder an Pyridin gebunden abzuscheiden, wohl aus dem Grunde, weil es von der Base unter Abspaltung von Salzsäure zu leicht zersetzt wird. Wir hatten gehofft, bei dieser Reaction zum β-Lacton der Salicylsäure (I) zu gelangen,

[1]) Ann. d. Chem. **273**, 86. [2]) Ann. d. Chem. **163**, 220.
[3]) Ann. d. Chem. **301**, 112.

statt dessen erhielten wir jedoch in prächtigen, prismatischen Nadeln die dimolekulare Verbindung, das Disalicylid (II).

I. 

II. 

Neben dieser Verbindung, von welcher nie mehr als etwa 12 pCt. des Gewichts der angewandten Salicylsäure erhalten werden, entsteht als Hauptproduct der Reaction ein Gemenge von amorphen Anhydriden der Salicylsäure, mit welchen wir uns nicht eingehender befasst haben.

Das Disalicylid ist wie das Tetra- und Poly-Salicylid von Anschütz in Soda und Natronlauge unlöslich und liefert beim Erhitzen mit Phenolen Salole.

Zur Herstellung des Disalicylids leitet man unter guter Eiskühlung in eine Lösung von 12 g Salicylsäure in 100 g Pyridin in etwa 1—1½ Stdn. 8.4 g Phosgen ein. Schüttelt man hierbei die Flüssigkeit eifrig, so bleibt sie farblos oder nimmt höchstens einen gelblichen Stich an, und es scheidet sich salzsaures Pyridin ab. Lässt man die Reactionsmasse nun einige Tage stehen und trägt sie dann unter Eiskühlung in sehr verdünnte Schwefelsäure ein, so fällt ein weisses, amorphes Product aus, welches man mit Wasser auswäscht, trocknet und in der Wärme in Eisessig auflöst. Nach einiger Zeit scheidet sich dann das mit geringen Mengen der amorphen Producte verunreinigte Disalicylid ab, welches bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig immer schwerer löslich und schliesslich noch aus Chloroform umkrystallisirt wird; man erhält es dann in prismatischen Nadeln vom Schmp. 200—201°. Das Disalicylid destillirt unzersetzt und ist in Alkohol sehr schwer, besser in Benzol, Chloroform und Eisessig löslich. Von verdünnter Sodalösung und Natronlauge wird es nicht angegriffen, es sei denn, dass es mit letzterem Reagens mehrere Tage in Berührung bleibt.

0.161 g Sbst.: 0.414 g CO_2, 0.052 g H_2O. — 0.235 g Sbst.: 0.602 g CO_2, 0.071 g H_2O.

$C_{14}H_8O_4$. Ber. C 70.00, H 3.3.
Gef. » 70.12, 69.87, » 3.58, 3.36.

Das Molekulargewicht wurde durch Gefrierpunktserniedrigung in Phenol und durch Siedepunktserhöhung in Benzol unter Anwendung des Landsberger'schen Apparates bestimmt.

0.494 g Sbst. in 10.227 g Phenol ergaben eine Depression von 1.21°. — 0.776 g Sbst. in 10.227 g Phenol ergaben eine Depression von 1.96°. — 0.5 g Sbst. in 18.7 g Benzol erhöhten den Siedepunkt um 0.25°.

$C_{14}H_8O_4$. Ber. M 240. Gef. M 279, 271, 279.

Erhitzt man das Disalicylid mit der molekularen Menge Phenol einige Stunden auf ca. 200°, so erhält man Salol, welches über das

Natriumsalz isolirt wurde; analog wurde mit β-Naphtol das β-Naphtolsalol und mit Guajacol das Guajacolsalol erhalten, welches sich aus absolutem Alkohol in compacten, glänzenden Kryställchen vom Schmp. 70° abscheidet.

Die Methode, welche von der Salicylsäure zum Disalicylid geführt hat, lässt sich, wie Hr. Mettler auf Veranlassung des Einen von uns festgestellt hat, auch auf andere *o*-Oxysäuren der aromatischen Reihe übertragen und führt auch bei den Alkoholsäuren zu dimolekularen Anhydriden; so wurden aus den Kresotinsäuren das *o*-, *m*- und *p*-Dikresotid vom Schmp. 231.5°, 207.5° und 243.5° und aus α-Oxyisobuttersäure, Mandelsäure und Benzilsäure die dimolekularen Anhydride vom Schmp. 27.73°, 240° und 196° erhalten. Ueber diese Verbindungen soll im Zusammenhang demnächst berichtet werden.

---

461. Bol. Miklaszewski und St. von Niementowski: Vergleichendes Studium der drei isomeren (β)-Aminophenylbenzimidazole.

(VII. Mittheilung zur Kenntniss der Anhydroverbindungen[1]) von St. von Niementowski.)

[Vorgelegt der Academie der Wissenschaften in Krakau am 7. Mai 1900.]

(Eingegangen am 13. August 1901.)

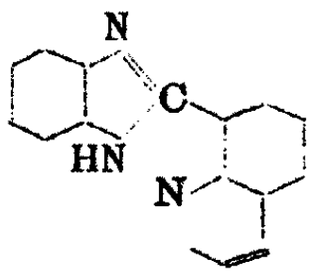
Im Anschluss an die letzthin publicirte Mittheilung des Einen von uns über die neuen Arten der Anhydroverbindungen, in welcher verschiedene Derivate des (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazols eingehend beschrieben wurden, war es von besonderem Interesse, nach derselben Richtung auch das (β)-*m*- und (β)-*p*-Aminophenylbenzimidazol zu erforschen, um, wie vorauszusehen war, den Gegensatz in den chemischen Eigenschaften dieser drei Basen und ihre Analogien mit den drei isomeren Phenylendiaminen hervortreten zu lassen. Jedoch auch durch andere Ursachen, zum Theil technischer Natur, wurde ursprünglich das nähere Studium dieser Körper angeregt; es sei hier nur auf die Möglichkeit des Directfärbens der Baumwolle durch die von den drei Aminophenylbenzimidazolen derivirenden Azofarbstoffe hingewiesen, eine Frage, welche im Momente der Aufnahme dieser Arbeit von Lauth[2]) nur angedeutet und grösstentheils noch unerledigt war, seit-

---

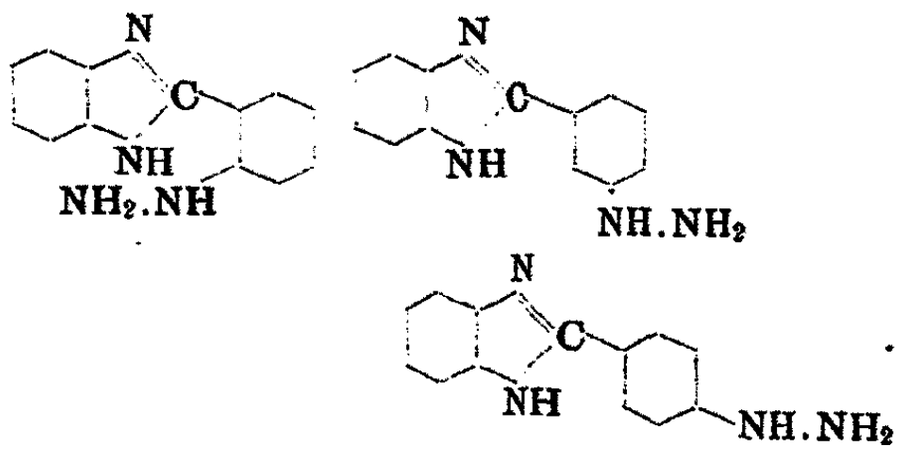
[1]) Diese Berichte **19**, 715 [1886]; **20**, 1874 [1887]; **25**, 860 [1892]; **30**, 3062 [1897]; **31**, 314 [1898]; **32**, 1456 [1899].

[2]) Lauth, Bull. soc. chim. [3] **17**, 619.

her jedoch durch ausführliche Untersuchungen von F. Muttelet[1]) wenigstens für die Azofarbstoffe der *p*-Reihe gelöst worden ist, demnach für uns an Interesse wesentlich verloren hat. Dagegen fesselten unsere volle Aufmerksamkeit im Laufe dieser Arbeit zwei, wegen ihres chemischen Verhaltens interessante, neue Körperklassen, nämlich die Chinobenzimidazole, deren erster Repräsentant



von Kozakowski und Niementowski beschrieben worden ist, und die durch Reduction von Diazosalzen der drei isomeren (β)-Aminophenylbenzimidazole von uns dargestellten Hydrazine, nämlich



Das zur Darstellung der auf den folgenden Seiten beschriebenen Derivate nothwendige Ausgangsmaterial wurde durch Reduction der entsprechenden Nitrobenz-*o*-nitranilide beschafft, ein Verfahren, welches zur Darstellung der Anhydroverbindungen bekanntlich ganz allgemein anwendbar ist. Auf diesem Wege ist übrigens schon früher das (β)-*p*-Aminophenylbenzimidazol von Lauth (l. c.) dargestellt worden; wenn wir dennoch über diesen Körper hier ausführlich berichten, so geschieht es deswegen, weil die Angaben von Lauth recht dürftig sind, wir dagegen bei Verarbeitung grösserer Mengen des Materials ausgezeichnete Gelegenheit hatten, diesen Körper und seine Derivate genau kennen zu lernen.

Um den chemischen Charakter der drei isomeren Aminophenylbenzimidazole festzustellen, haben wir folgende Derivate näher untersucht: Salzsaure und salpetersaure Salze, Aethyl- und Benzoyl-Derivate, Thioharnstoffe, Azofarbstoffe, Hydrazine, sammt ihren Hydrazonen, und Chinobenzimidazole. Zur besseren Orientirung sei den experimen-

[1]) F. Muttelet, Ann. Chim. Phys. [7] 14, 391.

tellen Angaben eine kurze zusammenfassende Charakteristik dieser Verbindungen vorausgeschickt.

Die Aminophenylbenzimidazole sind farblose, krystallinische, in heissem Wasser praktisch unlösliche, in organischen Solventien leicht lösliche Körper. Sie sind ausgesprochene Basen, welche mit zwei Aequivalenten Säuren beständige, schön krystallisirende Salze bilden. Die Nitrate und Chlorhydrate sind in Wasser und Alkohol leicht löslich; in concentrirter Salzsäure sind die Chlorhydrate schwer löslich.

Die Acetylverbindungen der (β)-*m*- und -*p*-Aminophenylbenzimidazole sind zum Unterschied vom Verhalten der in der *o*-Stellung amidirten Base, aus welcher auch Dianhydroverbindungen entstehen, alleinige Producte der Einwirkung der Säureanhydride auf Aminoverbindungen. Es kann also zwischen dem in der *m*- oder *p*-Stellung befindlichen Acylaminreste und der Imidogruppe des Benzimidazolringes keine Ringschliessung erfolgen, ein Verhalten, welches unsere Basen völlig dem meta- und para-Phenylendiamin an die Seite stellt. Sowohl die acetylirten, als auch die benzoylirten Derivate sind chemisch indifferente, in Wasser praktisch unlösliche, in organischen Solventien sehr schwer lösliche Verbindungen. Gelegentlich der Benzoylirung wurde festgestellt, dass Benzoylchlorid und Natronlauge keine Aufspaltung des Imidazolringes bewirken.

Analog den gewöhnlichen, primären, aromatischen Aminen liefern das (β)-*m*- und -*p*-aminophenylirte Benzimidazol in alkoholischer Lösung bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff dibenzimidazolirte Thioharnstoffe; anders ist bekanntlich unter diesen Umständen das Verhalten des (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazols. Die Thioharnstoffe sind gelbe, in Alkali leicht lösliche Körper; aus den alkalischen Lösungen werden nicht mehr die ursprünglichen Thioharnstoffe, sondern neue Substanzen gefällt, welche wahrscheinlich identisch sind mit den aus Thioharnstoffen durch längeres Erhitzen mit Mineralsäuren entstehenden Umsetzungsproducten; möglicher Weise sind das die entsprechenden Senföle, sie wurden jedoch nicht näher untersucht.

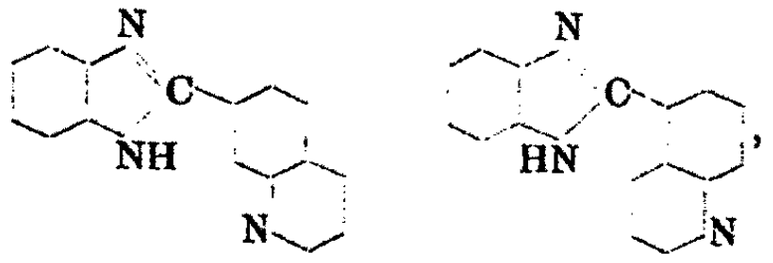
Unter gewöhnlichen Bedingungen, in stark sauren Lösungen, lassen sich die drei isomeren (β)-Aminophenylbenzimidazole diazotiren. Am günstigsten ist der Verlauf der Reaction bei 0°, bei Zimmertemperatur entstehen schon harzartige Nebenproducte. Durch Kuppelung der Diazolösungen mit der alkalischen β-Naphtollösung entstehen rothe, in Laugen lösliche Azofarbstoffe.

Die Reduction der Diazosalze mit Zinnchlorür und Salzsäure ergab drei isomere, gelbgefärbte Hydrazine. Sie sind löslich in concentrirten Alkalilaugen — was durch die Anwesenheit der sauren Imidogruppe des Imidazolringes zu erklären ist — und werden durch Kohlensäure aus dieser Lösung gefällt. Die Hydrazine sind auch in

Säuren löslich und aus diesen Lösungen durch Ammoniak oder vorsichtigen Zusatz von Alkalilauge fällbar. In organischen Solventien sind sie meist schwer löslich. Sie reduciren ammoniakalische Silberlösung, sind aber auffallender Weise beständig der Fehling'schen Lösung gegenüber, mit welcher auch nach langem Kochen nur unbedeutende Ausscheidungen bräunlicher Flocken, deren Natur nicht näher erforscht wurde, entstehen. Die Basen sind zweisäurig, ihre Chlorhydrate und Nitrate krystallisiren sehr schön; sie bilden auch mit Platinchlorwasserstoffsäure gut krystallisirende Salze.

Mit Aldehyden, Ketonen und Ketocarbonsäuren condensiren sich die Hydrazine zu den entsprechenden Hydrazonen. Von jedem der drei isomeren Hydrazine wurden drei Hydrazone dargestellt und zwar durch Condensation mit Benzaldehyd, Acetophenon und Brenztraubensäure. Die Condensationsproducte sind eigelb, krystallinisch, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich, in anderen organischen Solventien meistens sehr schwer löslich. Sie schmelzen unscharf unter gleichzeitiger Zersetzung und Gasentwickelung; dadurch ist eine genaue Schmelzpunktsbestimmung fast unmöglich; auch ist der Schmelzpunkt von der Schnelligkeit des Erhitzens in hohem Grade abhängig. Durch Kochenlassen mit Mineralsäuren zerfallen einige dieser Hydrazone in ihre Componenten. Mit concentrirter Natriumnitritlösung erzeugen einige von ihnen eine rosarothe Färbung; die Reaction gelingt besser, wenn man das Hydrazon mit Salzsäure oder Essigsäure aufkocht, mit Nitrit versetzt und zuletzt alkalisirt.

Von den vier theoretisch möglichen, von drei isomeren (β)-Aminophenylbenzimidazolen derivirenden Chinolinbasen sind nunmehr drei bekannt. Das (β)-*o*-Chinobenzimidazol ist schon früher von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Kozakowski beschrieben worden; die beiden weiteren wurden aus (β)-*m*- und (β)-*p*-Aminophenylbenzimidazol erhalten. Obwohl in der Metareihe zwei isomere Derivate von den Structurformeln:



möglich sind, wurde vorläufig nur ein anscheinend einheitlicher Körper isolirt. Die beiden neuen Chinoline ähneln ihrem Vorgänger in der Orthoreihe: beide enthalten ein Molekül Krystallwasser, lösen sich in organischen Solventien und bilden zweisäurige Salze, z. B.

$C_{16}H_{11}N_3 . 2HCl$ und $C_{16}H_{11}N_3 . 2HNO_3$.

Experimenteller Theil.

I. Nitrobenz-o-nitranilide und ihre Reductionsproducte.

Reduction des *o*-Nitrobenz-*o*-nitranilids.

Den früheren Angaben[1]) des Einen von uns, betreffs Darstellung des *o*-Nitrobenz-*o*-nitranilids aus *o*-Nitranilin und *o*-Nitrobenzoylchlorid, haben wir nichts hinzuzufügen, jedoch wurde die Reduction des Körpers etwas anders und zwar möglichst energisch durchgeführt, weil diesmal hauptsächlich die Bildung des (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazols, nicht aber die des *o*-Aminobenz-*o*-aminoanilids angestrebt wurde.

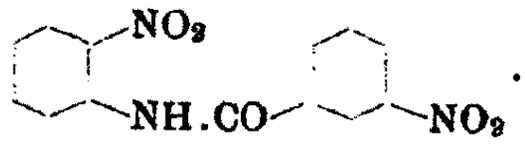
In einem Rundkolben von mindestens 2 L Fassungsraum wurden 420 g Zinnchlorür und 600 g roher Salzsäure (spec. Gewicht 1.2) aufgekocht und allmählich, löffelweise, mit 100 g *o*-Nitrobenz-*o*-nitranilid versetzt. Der exotherme Verlauf der Reaction lässt ein Abstellen des Brenners während des Eintragens der Nitroverbindung zu, sodann wurde die Flüssigkeit noch eine halbe Stunde im Sieden erhalten und dann in einer Krystallisirschale über Nacht stehen gelassen.

Das Zinnsalz des (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazols scheidet sich hierbei fast vollständig in grauen Krystallmassen aus, welche, von der braun-gelben Mutterlauge an der Saugpumpe befreit und auf Thontellern getrocknet, bei 330° schmolzen. Sind die Krystalle trocken, so schreitet man zur Gewinnung der freien Base und zwar folgendermaassen:

In einem Rundkolben wurde eine gesättigte Lösung des obigen Zinnsalzes in ca. einem Liter siedenden Alkohols bereitet und am Rückflusskühler in kleinen Portionen mit höchst concentrirter Natronlauge versetzt. Der Kolbeninhalt scheidet sich dadurch in 2 Phasen, eine flüssige, dunkelbraune, alkoholische Basenlösung, und eine feste, fast rein weisse des Natriumstannats. Verwendet man zu wenig Alkali, so entstehen Emulsionen, welche die Reingewinnung der Base erschweren. Die obere alkoholische Lösung wurde abgezogen, das Stannat wiederholt mit frischem Alkohol ausgekocht und die sämmtlichen alkoholischen Auszüge durch Abdestilliren zur Krystallisation eingeengt. Nach einmaligem Umkrystallisiren wurde reines, bei 211° schmelzendes (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol erhalten, in einer fast 80 pCt. der theoretischen betragenden Ausbeute; ausgehend von 835 g *o*-Nitrobenzoësäure wurden nämlich 1302 g *o*-Nitrobenz-*o*-nitranilid erhalten, welche nach der Reduction 770 g Aminophenylbenzimidazol ergaben. Die Verarbeitung der Mutterlaugen des Zinndoppelsalzes verlohnt sich nicht.

[1]) Diese Berichte 33, 1463 [1900].

m-Nitrobenz-*o*-nitranilid,



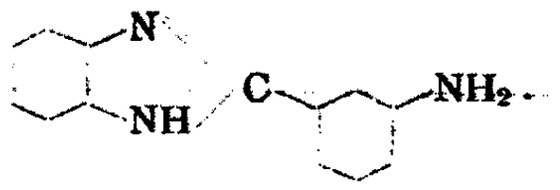
Das käufliche, von Kahlbaum bezogene *m*-Nitrobenzoylchlorid wurde in einer Reibschale im molekularen Verhältniss mit *o*-Nitranilin verrieben; starke Erwärmung der Reactionsmasse und Salzsäuregasentwickelung begleiten diese Operation. Sodann wurde 24 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, mit Wasser und schliesslich mit Alkohol behufs Entfernung des unangegriffenen *o*-Nitranilins gewaschen. Das zurückbleibende gelbe Rohproduct kann zur Darstellung des Benzimidazols direct verwendet werden, zur Analyse wurde es noch aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Aus 250 g *m*-Nitrobenzoylchlorid wurden 370 g *m*-Nitrobenz-*o*-nitranilid gewonnen.

0.154 g Sbst.: 0.3054 g CO_2, 0.048 g H_2O. — 0.1784 g Sbst.: 23.1 ccm N (15°, 743.4 mm).

$C_{13}H_9N_3O_5$. Ber. C 54.35, H 3.13, N 14.65.
Gef. » 54.09, » 3.46, » 15.08.

Das *m*-Nitrobenz-*o*-nitranilid krystallisirt in hellgelben, wolligen Nadeln vom Schmp. 138°. Es ist leicht löslich in heissem Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Essigester, schwerer löslich in Toluol und Aether; löslich in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, dagegen nur sehr schwer löslich in Salzsäure. In heissen Alkalilaugen löst es sich, Säuren fällen daraus die unveränderte Substanz. Durch Liegen im Sonnenlichte wird seine Farbe nicht verändert. (Gegensatz zur *o*-Nitroverbindung.)

(β)-*m*-Aminophenylbenzimidazol,



Die Reduction des *m*-Nitrobenz-*o*-nitranilids zur (β)-*m*-Aminobase wurde in derselben Weise ausgeführt, wie oben für die *o*-Base angegeben ist. Die Ausbeute betrug hier 71 pCt. der theoretischen.

0.213 g Sbst.: 0.581 g CO_2, 0.078 g H_2O. — 0.278 g Sbst.: 51.1 ccm N (18°, 727.2 mm).

$C_{13}H_{11}N_3$. Ber. C 74.64, H 5.27, N 20.09.
Gef. » 74.37, » 5.11, » 20.73.

Das (β)-*m*-Aminophenylbenzimidazol krystallisirt in hellgelben, zu Warzen vereinigten Stäbchen vom Schmp. 251—252°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Toluol; löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Laugen; sehr schwer löslich in Wasser.

Durch Auflösen in Säuren und Stehenlassen zur Krystallisation wurden von den Salzen des (β)-*m*-Aminophenylbenzimidazols das Chlorhydrat und Nitrat dargestellt. Bei der Analyse dieser Salze ergab sich nun die merkwürdige Thatsache, dass das Chlorhydrat zwei Moleküle, das Nitrat aber nur ein Molekül Säure auf ein Aequivalent Base enthält.

Das chlorwasserstoffsaure Salz, $C_{13}H_{11}N_3.2HCl$, bildet dicke, glänzende, prismatische Kryställchen vom Schmp. 328°. Leicht löslich in Wasser, bedeutend schwerer löslich in Alkohol.

0.315 g Sbst.: 0.324 g AgCl, entsprechend 0.0801 g Cl.

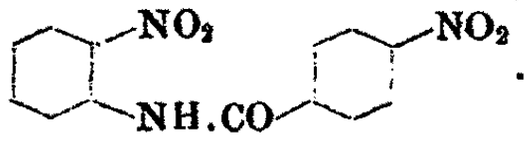
$C_{13}H_{11}N_3.2HCl$. Ber. Cl 25.12. Gef. Cl 25.43.

Das salpetersaure Salz, $C_{13}H_{11}N_3.HNO_3$, bildet weisse Nadeln, welche sich zu wolligen Massen zusammenballen. Es schmilzt unter gleichzeitiger Zersetzung und Schwärzung bei 265—270°. In Wasser und Alkohol ist es schwer löslich.

0.122 g Sbst.: 21.4 ccm N (11.2°, 731 mm).

$C_{13}H_{11}N_3.HNO_3$. Ber. N 20.58. Gef. N 20.08.

p-Nitrobenz-*o*-nitranilid,



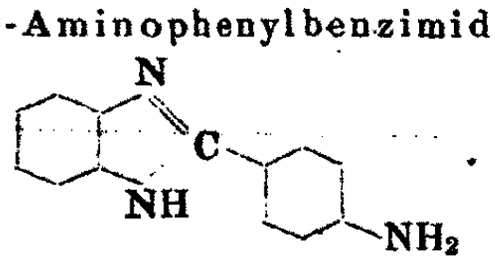
Bei der Darstellung dieses Körpers wurde analog verfahren wie bei seinen beiden Isomeren. Im äusseren Habitus gleicht der Körper dem *m*-Nitrobenz-*o*-nitranilid: er bildet hellgelbe, lange Nadeln vom Schmp. 216° [1]).

In organischen Solventien ist der Körper sehr schwer löslich, und zwar schwerer als die isomeren Verbindungen der *o*- und *m*-Reihe; in Aethyl- und Amyl-Alkohol sehr schwer löslich, fast unlöslich in Benzol und Toluol, sehr schwer löslich in Xylol, verhältnissmässig am besten löslich in Eisessig und Aceton. In Alkalilaugen schon in der Kälte löslich, leichter beim Erwärmen; fällt daraus beim Erkalten unverändert aus.

0.2852 g Sbst.: 0.5711 g CO_2, 0.0852 g H_2O. — 0.102 g Sbst.: 12.8 ccm N (16.5°, 732.8 mm).

$C_{13}H_9N_3O_5$. Ber. C 54.35, H 3.13, N 14.63.
Gef. » 54.61, » 3.32, » 14.35.

(β)-*p*-Aminophenylbenzimidazol,



Der Körper krystallisirt in farblosen Stäbchen, Schmp. 240° (O. Kym fand 235—236°); er ist in Alkohol und Aceton leicht

[1]) O. Kym fand 219—220°. Diese Berichte 33, 2848 [1900].

löslich, schwer löslich in Chloroform, Benzol und Toluol, praktisch unlöslich in Wasser. In verdünnten Säuren leicht löslich, schwerer löslich in concentrirter Salzsäure. In concentrirten Alkalilaugen ist die Base in der Hitze etwas löslich.

0.176 g Sbst.: 0.478 g CO_2, 0.086 g H_2O. — 0.1152 g Sbst.: 21.6 ccm N (16°, 731.4 mm).

$C_{13}H_{11}N_3$. Ber. C 74.64, H 5.27, N 21.10.
Gef. » 74.09, » 5.39, » 21.42.

Aus den Mutterlaugen des bei der Reduction des *p*-Nitrobenz-*o*-nitranilids entstandenen Zinnsalzes konnten geringe Mengen *o*-Phenylendiamin gewonnen werden, was auf Verseifung eines geringen Antheils der Nitroverbindung während der Reduction hindeutet.

Chlorwasserstoffsaures Salz, $C_{13}H_{11}N_3.2HCl$. Nadeln, Schmp. 348° unter Ausschäumen. In Wasser sehr leicht, in Alkohol bedeutend schwerer löslich; die alkoholische Lösung fluorescirt blau.

0.186 g Sbst.: 24.8 ccm N (15°, 728.5 mm). — 0.188 g Sbst.: 0.192 g AgCl.

$C_{13}H_{11}N_3.2HCl$. Ber. N 14.89, Cl 25.12.
Gef. » 14.94, » 25.25.

Salpetersaures Salz, $C_{13}H_{11}N_3.HNO_3$. Undeutlich krystallinische, bräunliche Massen. Der Schmelzpunkt (unter Zersetzung) liegt zwischen 215—230° und hängt stark von der Schnelligkeit des Erhitzens der Probe ab. In Wasser leicht löslich, bedeutend schwerer löslich (mit bläulicher Fluorescenz) in Alkohol.

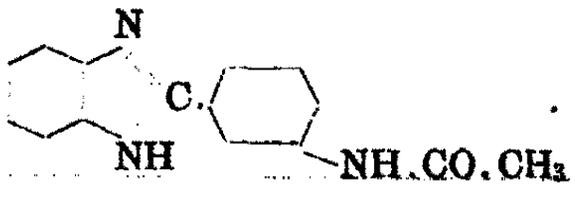
0.198 g Sbst.: 38.2 ccm N (20.5°, 730 mm).

$C_{13}H_{11}N_3.HNO_3$. Ber. N 20.58. Gef. N 21.12.

Aus diesen Analysen ergiebt sich also, dass auch die beiden Salze des (β)-*m*-Aminophenylbenzimidazols eine unter sich abnorme, mit den Salzen des (β)-*m*-Aminophenylbenzimidazols völlig analoge Zusammensetzung besitzen.

II. Acyl-(β)-Aminophenylbenzimidazole.

(β)-*m*-Acetaminophenyl-benzimidazol,



Gleiche Gewichtstheile (β)-*m*-Aminophenylbenzimidazol und Essigsäureanhydrid wurden 2—3 Stdn. am Rückflusskühler gekocht und dann in Wasser eingegossen; es bildet sich ein Niederschlag der Acetaminoverbindung, ein Theil derselben verbleibt jedoch im sauren Filtrate und wurde erst durch Zusatz von Ammoniak in weissen

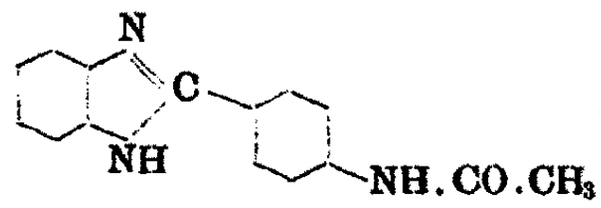
Flocken ausgefällt. Das Acetylderivat krystallisirt aus Alkohol in kurzen, weissen Nadeln vom Schmp. 288°.

0.167 g Sbst.: 0.436 g CO_2, 0.083 g H_2O.

$C_{15}H_{13}N_3O$. Ber. C 71.71, H 5.18.
Gef. » 71.26, » 5.51.

Das (β)-*m*-Acetaminophenylbenzimidazol ist löslich in heissem Alkohol, Chloroform, Eisessig und Essigester, schwerer löslich in Aceton, äusserst schwer löslich in Benzol und Toluol. In Ammoniak und kalter Natronlauge ist es unlöslich; in heisser Natronlauge löst es sich bei längerer Einwirkungsdauer, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Abspaltung der Acetylgruppe; ähnlich ist sein Verhalten gegenüber verdünnten Säuren.

(β)-*p*-Acetaminophenyl-benzimidazol,



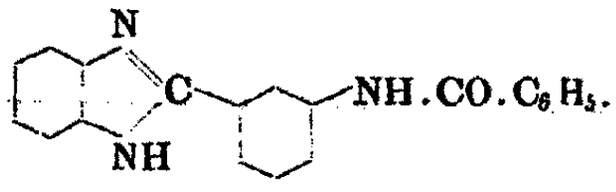
Darstellung wie bei dem vorhergehenden Derivat. Krystallisirt aus Alkohol in kurzen, dicken Nadeln vom Schmp. 299°.

0.213 g Sbst.: 0.562 g CO_2, 0.103 g H_2O.

$C_{15}H_{13}N_3O$. Ber. C 71.71, H 5.18.
Gef. » 71.97, » 5.35.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers sind ähnlich wie beim Acetylderivat der *m*-Reihe, nur ist dieser Körper in organischen Solventien und besonders in Alkohol etwas schwerer löslich.

(β)-*m*-Benzoylaminophenyl-benzimidazol,



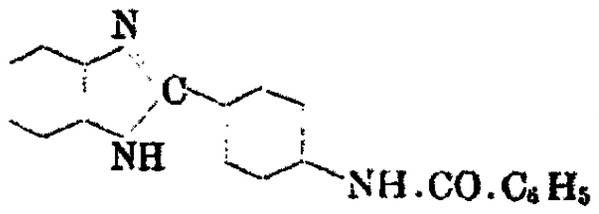
Das Benzoyliren wurde nach Schotten und Baumann's Methode durchgeführt. 1 g (β)-*m*-Aminophenylbenzimidazol wurde in 20 ccm Wasser suspendirt, mit 1.4 g Benzoylchlorid und einigen Tropfen Natronlauge versetzt und energisch durchgeschüttelt. Die Reactionsmasse färbt sich schmutzig grün und scheidet Oeltropfen von derselben Färbung ab, welche nach einiger Zeit an den Gefässwandungen als fest klebende Schmiere sich absetzen. Es wurde mit weiteren Mengen Natronlauge versetzt und tüchtig durchgeschüttelt, zur Bindung der gebildeten Salzsäure und des überschüssigen Benzoylchlorids, darauf wurde abgewartet, bis die schmierige Abscheidung erhärtete. Schliesslich wurde das feste Product mit verdünnter Lauge und Wasser gewaschen und aus organischen Solventien umkrystallisirt.

0.1962 g Sbst.: 0.5498 g CO_2, 0.0904 g H_2O. — 0.175 g Sbst.: 20.2 ccm N (14.5°, 726.8 mm).

$C_{20}H_{15}N_3O$. Ber. C 76.68. H 4.79, N 13.42.
Gef. » 76.43, » 5.12, » 13.19.

Das (β)-*m*-Benzoylaminophenylbenzimidazol bildet derbe Krystalle, welche bei 139° unter Aufschäumen schmelzen; es ist löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, sehr schwer löslich in Benzol; in Alkalien und verdünnten Säuren ist es praktisch unlöslich.

(β)-*p*-Benzoylaminophenyl-benzimidazol,



Der Körper wurde analog dargestellt wie das (β)-*m*-Benzaminoderivat. Aus Alkohol krystallisirt er in Nadeln, aus Aceton in rhombischen, durchsichtigen Blättchen vom Schmp. 333°. In verdünnten Säuren ist er praktisch unlöslich, in kochender Natronlauge spurenweise mit gelber Farbe löslich. In Aether ist er praktisch unlöslich, in den übrigen, häufiger gebrauchten organischen Solventien etwas leichter löslich als das (β)-*p*-Acetaminophenylbenzimidazol.

0.262 g Sbst.: 0.735 g CO_2, 0.116 g H_2O.

$C_{20}H_{15}N_3O$. Ber. C 76.68, H 4.79.
Gef. » 76.53, » 4.73.

III. Thioharnstoffe.

Thioharnstoff des (β)-*m*-Aminophenylbenzimidazols.

Durch mehrtägiges Erhitzen der alkoholischen Lösung des (β)-*m*-Aminophenylbenzimidazols mit der nach Gleichung

$$2C_{13}H_{11}N_3 + CS_2 = H_2S + C_{27}H_{20}SN_6$$

berechneten Menge Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler bis zu dem Momente, wo die Entwickelung des Schwefelwasserstoffes aufgehört hat, wurde eine gelbe, colloïdale Masse erhalten, welche in den krystallinischen Zustand nicht übergeführt werden konnte. Durch Auswaschen mit Alkohol, Lösen, Filtriren, Abdestilliren des Lösungsmittels und Trocknen der rückständigen Masse auf dem Wasserbade wurde der Thioharnstoff in zusammengeschrumpften, gelb durchscheinenden, fettglänzenden, amorphen Massen erhalten.

0.213 g Sbst.: 0.548 g CO_2, 0.077 g H_2O. — 0.3404 g Sbst.: 0.1694 g $BaSO_4$.

$C_{27}H_{20}SN_6$. Ber. C 70.44, H 4.34, S 6.96.
Gef. » 70.14, » 4.03, » 6.69.

Der Körper schmilzt unter Schwärzung bei 263°. Er löst sich in Alkohol, Aceton und Eisessig, sehr schwer in Wasser, Benzol und Chloroform. Unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in Alkalilaugen.

Thioharnstoff des (β)-*p*-Aminophenylbenzimidazols.

Die Darstellung des *p*-Thioharnstoffes wurde in derselben Weise eingeleitet wie beim *m*-Derivat; schon nach 24-stündigem Erhitzen schieden sich hier in alkoholischer Lösung krystallinische, gelbe Massen ab, welche immer reichlicher wurden, bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung. Das Reactionsproduct wurde abfiltrirt und zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch es in gelben, krümeligen Stäbchen vom Schmp. 236—237° unter Zersetzung resultirte.

0.184 g Sbst.: 0.475 g CO_2, 0.073 g H_2O. — 0.3876 g Sbst.: 0.1662 g $BaSO_4$.

$C_{27}H_{30}SN_6$. Ber. C 70.44, H 4.34, S 6.96.
Gef. » 70.38, » 4.40, » 6.77.

Die Löslichkeitsverhältnisse dieser Verbindung in Säuren, Alkalien und Wasser gleichen denjenigen des Thioharnstoffes der *m*-Reihe; in organischen Solventien ist der Körper durchgehends etwas leichter löslich.

IV. Azofarbstoffe.

β-Naphtol-(β)-*o*-azophenylbenzimidazol.

Da das chlorwasserstoffsaure Salz des Diazokörpers in Wasser löslich ist, wurde die Diazotirung des (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazols in wässriger Lösung vorgenommen, obgleich das Chlorhydrat dieser Base in Wasser nur schwer löslich ist. Damit die Einwirkung der salpetrigen Säure besser erfolge, wurde die Base in sehr fein gepulvertem Zustande angewandt und die Reaction in starker Verdünnung vorgenommen.

Eine Suspension von 2.27 g (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol in 200 g Wasser und 20 g concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.2) wurde bei einer unter 0° gehaltenen Temperatur mit 0.72 g Natriumnitrit in 10-procentiger Lösung versetzt. Die anfangs trübe Flüssigkeit klärte sich gegen Ende der Reaction. Die Diazolösung wurde in eine Lösung von 1.5 g β-Naphtol und 25 g Natronlauge (1:2) in 100 g Wasser eingegossen und über Nacht stehen gelassen. Es entstand ein hellrother Farbstoff, welcher abgesaugt, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkrystallisirt wurde; so schieden sich lange, wollige Nadeln von ziegelrother Farbe ab, welche bei 272° schmolzen. Die Farbstoffbildung ist hier viel langsamer und die Ausbeute geringer als unter gleichen Bedingungen bei den analogen Basen der *m*- und *p*-Reihe.

0.1176 g Sbst.: 0.3281 g CO_2, 0.0446 g H_2O.

$C_{23}H_{16}ON_4$. Ber. C 75.83, H 4.39.

Gef. » 76.05, » 4.21.

β-Naphtol-(β)-*o*-azophenylbenzimidazol ist in organischen Solventien löslich, in Wasser praktisch unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit kirschrother Farbe; die Lösung absorbirt die grünen Strahlen des Sonnenspectrums, wobei zwei Maxima der Dunkelheit, eines dicht neben der D-Linie, das andere von b bis E, verschwommen gegen F, deutlich zu unterscheiden sind. Die orangerothe Lösung in Natronlauge absorbirt den blauen Theil des Spectrums.

β-Naphtol-(β)-*m*-azophenylbenzimidazol.

Betreffs der Darstellung dieses Farbstoffes ist hier angesichts des oben Mitgetheilten nichts Neues hinzuzufügen. Die Nuance des Farbstoffes ist heller, mit einem Stich in das Scharlachrothe. Aus Eisessiglösung in der Kälte durch Wasser gefällt, bildet der Körper colloïdale Massen, welche sich nur schwer filtriren lassen; in der Kochhitze ballt er sich stark zusammen und zeigt schönen, scharlachrothen Schimmer. Undeutlich krystallinisch; erweicht bei 154°, schmilzt bei 156—157°.

0.1185 g Sbst.: 16.2 ccm N (13.5°, 727.3 mm).

$C_{23}H_{16}ON_4$. Ber. N 15.39. Gef. N 15.66.

Der Farbstoff ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Eisessig, sehr schwer löslich in Aethyl- und Amyl-Alkohol, Aceton und Chloroform, fast unlöslich in Benzol, Toluol und Xylol. Praktisch unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in Alkalien mit rother Farbe. Die alkalische Lösung zeigt im Spectroskop die einseitige Absorption des grünen, blauen und violetten Theiles des Spectrums ohne charakteristischen Streifen. In concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe löslich, wobei ein gleichmässig dunkler Streifen von D bis b, verschwommen gegen F bemerkbar ist; die braungelbe alkoholische Lösung absorbirt ähnlich, jedoch liegt der Streifen zwischen b und F, er ist also mehr gegen das Violet verschoben.

β-Naphtol-(β)-*p*-azophenylbenzimidazol.

Krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in rothen Nadeln, Schmp. 297—298°.

0.1762 g Sbst.: 0.4889 g CO_2, 0.0668 g H_2O.

$C_{23}H_{16}ON_4$. Ber. C 75.83, H 4.39.

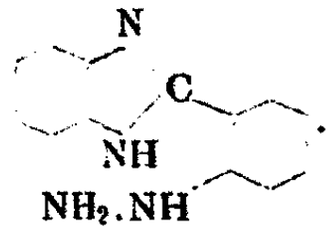
Gef. » 75.62, » 4.29.

Der Körper ist in Wasser und Ammoniak unlöslich, sehr schwer löslich in Alkohol und aromatischen Kohlenwasserstoffen, schwer löslich in Eisessig. In concentrirter Schwefelsäure mit weichselrother Farbe löslich, mit einem Stich in das Violette; Absorptionsstreifen auf D

und ein zweiter schwächerer zwischen D und b. Aehnlich gefärbt ist seine Lösung in Alkalilaugen; die Absorption erstreckt sich auf den grünen und blauen Theil des Spectrums ohne charakteristischen Streifen.

V. Hydrazine des (β)-Phenylbenzimidazols.

(β)-o-Hydrazinophenyl-benzimidazol.



Zur Darstellung der neuen Base wurde in einen durch Eintragen von 9.04 g (β)-o-Aminophenylbenzimidazol in 100 g concentrirte Salzsäure (spec. Gewicht 1.2) bereiteten, durch Eis und Kochsalz abgekühlten Brei des Chlorhydrates so lange unter stetem Umrühren eine ebenfalls abgekühlte Lösung von 2.88 g Natriumnitrit in 20 g Wasser bis zu dem Momente einfliessen gelassen, wo in einer mit Wasser verdünnten Probe durch Jodkaliumstärkepapier freie salpetrige Säure nachzuweisen war. Die so erhaltene Diazolösung wurde nun unter Umrühren mit einer ebenfalls abgekühlten Lösung von 50 g Zinnchlorür in 60 ccm concentrirter Salzsäure versetzt und eine Stunde ruhig stehen gelassen. Das im Laufe dieser Zeit reichlich abgeschiedene Zinndoppelsalz des (β)-o-Hydrazinophenylbenzimidazols wurde abgesaugt, mit überschüssiger Natronlauge zersetzt und das freie Hydrazin durch Auskochen mit Alkohol ausgezogen. Nach Einengen der Lösung hinterblieben gelbe Blättchen des Hydrazins, welchedurch Umkrystallisiren aus Alkohol in rhombischen Täfelchen vom Schmp. 182° unter Aufschäumen erhalten wurden. Ausbeute 6—7 g; diese erniedrigt sich bedeutend und das Hydrazin ist von den schmierigen Nebenproducten schwer zu reinigen, falls die Operationen ohne Eiskühlung durchgeführt werden.

0.210 g Sbst.: 0.541 g CO_2, 0.104 g H_2O. — 0.175 g Sbst.: 37.2 ccm N (13°, 738 mm).

$C_{13}H_{12}N_4$. Ber. C 69.64, H 5.36, N 25.00.
Gef. » 69.86, » 5.48, » 24.90.

Das (β)-o-Hydrazinophenylbenzimidazol ist in Alkohol, Chloroform und Aceton leicht löslich, etwas schwerer in Benzol, sehr schwer löslich in Aether, spurenweise löslich in siedendem Wasser. Unlöslich in Ammoniak, löslich in Säuren, daraus durch vorsichtigen Zusatz von Laugen in äusserst feinen, weissen Nadeln fällbar; im Ueberschuss der Lauge löst sich der Körper wieder auf. Aus der alkalischen Lösung wird die Base durch Kohlensäure ausgefällt.

Chlorwasserstoffsaures Salz, $C_{13}H_{12}N_4.2HCl$. Gelbe glänzende Nadeln. Schmp. 248°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

0.333 g Sbst.: 0.324 g AgCl.

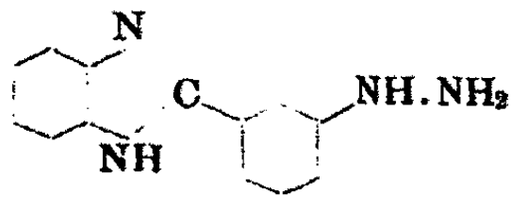
$C_{13}H_{12}N_4.2HCl$. Ber. Cl 23.89. Gef. Cl 24.09.

Salpetersaures Salz, $C_{13}H_{12}N_4.2HNO_3$. Prachtvolle, grosse, dunkelbraune Prismen, die sich gerne zu Kreuzzwillingen verwachsen. Schmp. 136° unter Zersetzung. In Wasser und Alkohol leicht löslich.

0.117 g Sbst.: 24 ccm N (14°, 734 mm).

$C_{13}H_{12}N_4.2HNO_3$. Ber. N 24.00. Gef. N 23.67.

(β)-*m*-Hydrazinophenyl-benzimidazol.



Der Körper wurde unter genau denselben Bedingungen dargestellt wie das (β)-*o*-Hydrazin. Die Base krystallisirt in gelben, kugeligen, aus Blättern zusammengesetzten Aggregaten, welche durch längeres Stehen an der Luft braun werden. Der Schmelzpunkt ist undeutlich: die Base schmilzt bei 245° zur trüben Flüssigkeit, welche sich bei ca. 258° klärt und aufhellt.

0.177 g Sbst.: 0.451 g CO_2, 0.083 g H_2O. — 0.137 g Sbst.: 29.2 ccm N (18°, 745 mm).

$C_{13}H_{12}N_4$. Ber. C 69.64, H 5.36, N 25.00.
Gef. » 69.49, » 5.21, » 24.63.

Die Base ist in Alkohol und Essigester ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus diesen Solventien erst, nachdem die Hauptmenge verdampft ist. In Benzol, Aceton, Chloroform und Wasser äusserst schwer löslich. In Ammoniak unlöslich, löslich in Alkalilaugen.

Das chlorwasserstoffsaure Salz, $C_{13}H_{12}N_4.2HCl$, bildet gut ausgebildete Kryställchen, welche sich langsam an der Luft bräunen. Schmp. 256—257°. In heissem Wasser leicht löslich, in Alkohol bedeutend schwerer.

0.225 g Sbst.: 0.214 g AgCl.

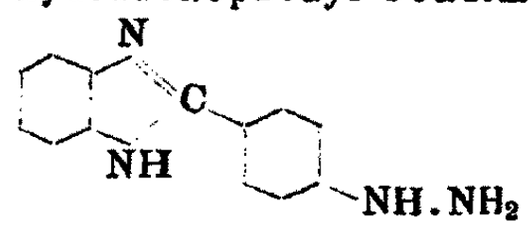
$C_{13}H_{12}N_4.2HCl$. Ber. Cl 23.89. Gef. Cl 23.52.

Salpetersaures Salz, $C_{13}H_{12}N_4.2HNO_3$. Grosse strohgelbe Krystalle, die bei 145° unter spontaner Zersetzung schmelzen.

0.1225 g Sbst.: 26 ccm N (12.5°, 732 mm).

$C_{13}H_{12}N_4.2HNO_3$. Ber. N 24.00. Gef. N 24.29.

(β)-*p*-Hydrazinophenyl-benzimidazol.



Der Körper wurde ähnlich wie seine beiden Isomeren dargestellt. Er schmilzt nach vorhergehendem Zusammensintern bei 305° unter Zersetzung.

0.2345 g Sbst.: 0.6012 g CO_2, 0.1176 g H_2O. — 0.211 g Sbst.: 44.8 ccm N (16°, 742 mm).

$C_{13}H_{12}N_4$ Ber. C 69.64, H 5.36, N 25.00.
Gef. » 69.92, » 5.57, » 24.60.

In Alkohol und Essigester ziemlich schwer löslich, krystallisirt er, nachdem die Hauptmasse des Lösungsmittels sich verflüchtigt hat, in gelben Warzen; sonstiges Verhalten analog demjenigen des *m*-Derivates.

Das chlorwasserstoffsaure Salz, $C_{13}H_{12}N_4.2HCl$, krystallisirt in gelben, glänzenden Nadeln, die sich zu Warzen vereinigen. Schmp. 190—191°. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

0.204 g Sbst.: 0.198 g AgCl.

$C_{13}H_{12}N_4.2HCl$. Ber. Cl 23.89. Gef. Cl 23.63.

VI. Hydrazone.

Benzaldehyd-(β)-*o*-phenylbenzimidazolhydrazon.
$C_{13}H_9N_2.NH.N{:}CH.C_6H_5$.

Durch drei- bis vier-stündiges Kochenlassen von 1.12 g (β)-*o*-Hydrazinophenylbenzimidazol mit 1 g Benzaldehyd und 5 g Alkohol erhält man ein gelbes, krystallinisches Condensationsproduct, welches auf dem Filter mit Alkohol ausgewaschen, auf porösem Thon bis zum Verschwinden des Aldehydgeruches getrocknet und aus Alkohol zweimal umkrystallisirt wurde. Undeutlich krystallinisch; Schmelzpunkt bei 180° unter Zersetzung.

0.173 g Sbst.: 0.485 g CO_2, 0.076 g H_2O.

$C_{20}H_{16}N_4$. Ber. C 76.92, H 5.13.
Gef. » 76.47, » 4.86.

In organischen Solventien ist der Körper im Allgemeinen sehr schwer löslich, mässig löslich in Alkohol. Praktisch unlöslich in concentrirter Salzsäure, in verdünnten Mineralsäuren, in concentrirten alkalischen Laugen und in Wasser; löslich in heisser, concentrirter Salpetersäure und in concentrirter Schwefelsäure. Im Gegensatz zu seinen beiden Isomeren der *m*- und *p*-Reihe liefert dieses Hydrazon keine Farbenreaction mit Natriumnitritlösung.

Benzaldehyd-(β)-*m*-phenylbenzimidazolhydrazon.
$C_{13}H_9N_9.NH.N:CH.C_6H_5$.

Darstellung wie bei obigem *o*-Product. Eigelbe Krystalle; erweicht bei ca. 170°, fängt gegen 200° an aufzuschäumen und fliesst bei ca. 270° klar.

0.243 g Sbst.: 0.683 g CO_2, 0.122 g H_2O.

$C_{20}H_{16}N_4$. Ber. C 76.92, H 5.13.
Gef. » 76.47, » 4.86.

In organischen Solventien ist der Körper meist sehr schwer löslich, in Alkohol und Eisessig etwas leichter löslich; aus Letzterem krystallisirt er in schönen kugeligen Krystallaggregaten. Löslich in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, unlöslich in Salzsäure und alkalischen Laugen. Durch einige Minuten andauerndes Kochen mit concentrirter Natriumnitritlösung bildet er bräunliche, harzartig aussehende, halbfeste Massen, welche sich in Alkohol mit blasser, blutrother Farbe auflösen. Auch durch anhaltendes Erhitzen mit concentrirter Salzsäure scheint dieses Hydrazon keine Veränderung zu erleiden. Wird seine Eisessiglösung mit Natriumnitrit aufgekocht, alkalisirt und nochmals aufgekocht, so entsteht ein Niederschlag und eine schmutzigrothe Färbung.

Benzaldehyd-(β)-*p*-phenylbenzimidazolhydrazon.
$C_{13}H_9N_2.NH.N:CH.C_6H_5$.

Gelb, undeutlich krystallinisch; erweicht bei 100°; bei 120° tritt Zersetzung unter Gasentwickelung ein.

0.145 g Sbst: 0.407 g CO_2, 0.071 g H_2O.

$C_{20}H_{16}N_4$. Ber. C 76.92, H 5.13.
Gef. » 76.55, » 5.45.

Der Körper ist sehr schwer löslich in Aether, mässig löslich in heissem Eisessig, Alkohol, Essigester, Aceton, Benzol und Toluol. Löslich in verdünnten Säuren, heissen Alkalilaugen, sehr schwer löslich in Ammoniak. Mit concentrirter Natriumnitritlösung gekocht, verwandelt er sich in ein dunkles Pech, welches in Weingeist mit weinrother Farbe löslich ist; nach einigen Stunden vergeht diese Färbung.

Brenztraubensäure-(β)-*o*-phenylbenzimidazolhydrazon.

$$C_{13}H_9N_3.NH.N:C\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}.$$

Durch vierstündiges Erhitzen von 2.24 g (β)-*o*-Hydrazinophenylbenzimidazol in alkoholischer Lösung mit 1 g Brenztraubensäure entstand ein gelber Niederschlag, welcher nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Nierenför-

mige Gebilde; die Substanz besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, zersetzt sich vielmehr zwischen 120° und 180°.

0.1743 g Sbst.: 0.4209 g CO_2, 0.081 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_2N_4$. Ber. C 65.31, H 4.76.

Gef. » 65.85, » 5.16.

Der Körper ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, in anderen organischen Solventien schwer löslich. Löslich in concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure. Versetzt man die salzsaure Lösung des Hydrazons mit einigen Tropfen Natriumnitritlösung, so entsteht eine blass rosarothe Färbung, welche nach dem Alkalisiren dunkler wird; gleichzeitig entsteht in der alkalischen Lösung ein brauner, flockiger Niederschlag. Das Hydrazon ist löslich in heisser Natronlauge.

Brenztraubensäure-(β)-*m*-phenylbenzimidazolhydrazon.

$$C_{13}H_9N_2.NH.N:C<\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}.$$

Der Körper krystallisirt aus Alkohol in derben Nadeln, welche sich zu gelben Nieren vereinigen. Er erweicht bei 184° und schmilzt unter Aufschäumen bei 195°.

0.199 g Sbst.: 0.479 g CO_2, 0.091 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_2N_4$. Ber. C 65.31, H 4.76.

Gef. » 65.63, » 5.08.

Das Hydrazon ist löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer löslich in Aether, Essigester, Benzol, Toluol, Aceton und Chloroform. Löslich in Alkalilaugen und Ammoniak, in concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure mit braungelber Farbe, sehr schwer löslich in concentrirter, unlöslich in verdünnter Salzsäure, dagegen löslich in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure. Versetzt man seine concentrirt-salzsaure Lösung mit Natriumnitrit, erwärmt und alkalisirt dieselbe, so tritt eine carmoisinrothe Färbung hervor, und nach einiger Zeit entsteht ein rother Niederschlag.

Brenztraubensäure-(β)-*p*-phenylbenzimidazolhydrazon.

$$C_{13}H_9N_2.NH.N:C<\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}.$$

Aus Nädelchen zusammengesetzte gelbe Nieren, welche bei 193° erweichen und bei 220° unter Zersetzung schmelzen.

0.186 g Sbst.: 0.444 g CO_2, 0.077 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_2N_4$. Ber. C 65.31, H 4.76.

Gef. » 65.40, » 4.63.

In den meist gebrauchten organischen Solventien sehr schwer löslich, nur in Eisessig leicht löslich. In concentrirten und verdünnten Mineralsäuren mit gelber Farbe löslich, auch löslich in Alkalilaugen und Ammoniak. Wird die Suspension in concentrirter Salzsäure in der Kälte mit

Natriumnitrit versetzt, aufgekocht, alkalisirt und nochmals aufgekocht, so entsteht eine schmutzig rothe Farbenreaction, welche jedoch an Intensität und Schönheit der beim analogen *m*-Derivat beobachteten nachsteht.

Acetophenon-(β)-*o*-phenylbenzimidazolhydrazon.

$$C_{13}H_9N_2.NH.N{:}C{<}\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}.$$

Dieses Hydrazon und seine beiden im Folgenden beschriebenen Isomeren wurden dargestellt durch 4—5-stündiges Erwärmen des entsprechenden Hydrazins (1.12 g) mit Acetophenon (1.5 g) in Alkohol (5 g). Das Rohproduct wurde nach Abfiltriren und Auswaschen mit verdünntem Alkohol aus 96-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Das (β)-*o*-Acetophenonhydrazon bildet schöne, hellgelbe Säulchen, welche bei 102° erweichen und bei ca. 135° schmelzen.

0.135 g Sbst.: 0.381 g CO_2, 0.069 g H_2O.

$C_{21}H_{18}N_4$. Ber. C 77.30, H 5.52.
Gef. » 76.81, » 5.70.

Der Körper ist in organischen Solventien schwer löslich; in concentrirten Säuren mit gelber Farbe löslich. Verträgt, ohne Veränderung zu erleiden, längeres Erhitzen mit concentrirter Salzsäure und krystallisirt dann aus dieser Lösung in feinen Nadeln; deswegen giebt der Körper keine Farbenreaction mit Natriumnitrit (kaum bemerkbare, blass fleischfarbene Lösung). In verdünnten Säuren und in Alkalien sehr schwer löslich, in Ammoniak praktisch unlöslich.

Acetophenon-(β)-*m*-phenylbenzimidazolhydrazon.

$$C_{13}H_9N_2.NH.N{:}C{<}\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}.$$

Undeutlich krystallinische, hellgelbe Substanz, welche bei ca. 180° aufschäumt und bei ca. 250° im Capillarröhrchen klar zusammenfliesst.

0.183 g Sbst.: 0.520 g CO_2, 0.086 g H_2O.

$C_{21}H_{18}N_4$. Ber. C 77.30, H 5.52.
Gef. » 77.49, » 5.25.

Löslich in Alkohol und Eisessig, in anderen organischen Solventien sehr schwer löslich. Löslich in concentrirten Mineralsäuren, unlöslich in Ammoniak und Alkalilaugen. Durch Kochen mit concentrirter Natriumnitritlösung wandelt sich das Hydrazon in eine braungelbe halbfeste Masse um, welche in Weingeist mit gelblich-röthlicher Farbe löslich ist. Die Natriumnitritreaction in salzsaurer, vorher aufgekochter Lösung erscheint hier äusserst schwach, ähnlich wie beim isomeren Hydrazon der Ortho-Reihe.

Acetophenon-(β)-*p*-phenylbenzimidazolhydrazon.

$$C_{13}H_9N_2.NH.N{:}C{<}\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}.$$

Gelbe Nieren, welche bei ca. 148° aufschäumen, jedoch bei ca. 260° klar an den Wänden des Capillarröhrchens herunterfliessen.

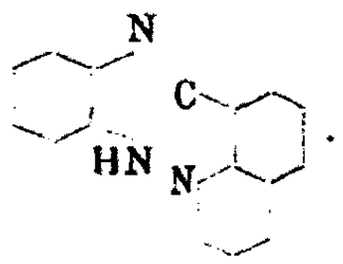
0.118 g Sbst.: 0.333 g CO_2, 0.062 g CO_2.

$C_{21}H_{18}N_4$. Ber. C 77.30, H 5.52.

Gef. » 76.95, » 5.85.

Das Hydrazon ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, in anderen organischen Solventien schwer löslich. Löslich in verdünnten Säuren, auch in heissen Alkalilaugen, bedeutend schwerer löslich in Ammoniak. Kocht man das Hydrazon mit Salzsäure, versetzt mit Natriumnitrit und alkalisirt, so bleibt die Lösung gelb. Dieselbe Behandlung einer eisessigsauren Lösung des Hydrazons ergiebt eine intensive, weichselrothe Färbung.

VII. Chinobenzimidazole.

(β)-*o*-Chinobenzimidazol. 

.

Da die Darstellung dieser Base nach dem früher mitgetheilten Verfahren sehr mühsam ist, so wurden viele Versuche zur Erleichterung derselben und auch besonders zur Beseitigung der langwierigen Aetherextractionen angestellt, jedoch leider ohne günstigen Erfolg zu erzielen. Die einzige Vereinfachung des Verfahrens besteht darin, dass die Destillation im Wasserdampfstrome zum Zwecke des Abtreibens des unangegriffenen Nitrobenzols unterbleiben kann; es wurde nämlich nur in acht von den dreissig ausgeführten Versuchen eine nennenswerthe Menge Nitrobenzol zurückgewonnen. Für die Erzielung einer besseren Ausbeute an Chinobenzimidazol ist es günstiger, wenn das Alkalisiren nach dem Abfiltriren der wässrigen Sulfatlösung von den schwarzen Nebenproducten der Skraup'schen Reaction erfolgt; die Hauptmenge der Base befindet sich dann nicht in dem Niederschlage, sondern im Filtrate und wird daraus leichter gewonnen. Die Aetherextracte müssen sorgfältig mit Chlorcalcium getrocknet werden, da sonst die Base schwer krystallisirt. Gegenüber der früheren Angabe muss constatirt werden, dass das Ausziehen der Base mit Chloroform keine wesentlichen Vortheile bietet. Bezüglich der Reactionsdauer und der für die Condensation günstigsten Temperaturgrenzen wird das früher Mitgetheilte aufrechterhalten; operirt man nämlich bei niedriger Temperatur, z. B. 170—175°, so bleiben bis 50 pCt. *o*-Aminophenyl-

benzimidazol unangegriffen zurück, bei der höheren Temperatur von ca. 225° ist die Verkohlung der Reactionsmassen schon sehr bedeutend. Das Erhitzen der reagirenden Massen darf vor Ablauf von zwei Stunden nicht abgebrochen werden, widrigenfalls man im Producte unangegriffene Ausgangsmaterialien findet. Auch bezüglich der Gewichtsverhältnisse der anzuwendenden Materialien bleibt das ursprünglich Mitgetheilte aufrechterhalten.

Neu dargestellt wurde das chlorwasserstoffsaure Salz. $C_{16}H_{11}N_3.2HCl$. Hellgraue Nadeln, die gegen 248° erweichen und bei 260° schmelzen. In Wasser und Alkohol leicht löslich.

0.1475 g Sbst.: 0.1345 g AgCl.

$C_{16}H_{11}N_3.2HCl$. Ber. Cl 22.36. Gef. Cl 22.54.

(β)-*m*-Chinobenzimidazol.

Der Körper wurde nach demselben Verfahren dargestellt wie das (β)-*o*-Chinobenzimidazol; die Aetherextraction erfolgte hier glatter, die Ausbeute an roher Base erreichte 60 pCt. der theoretischen. Das Rohproduct wurde durch Ausfällen der Base mit Wasser aus den alkoholischen Lösungen gereinigt.

Das (β)-*m*-Chinobenzimidazol krystallisirt in feinen verästelten Nadeln, welche bei 100—105° infolge des Verlustes von einem Molekül Krystallwasser erweichen und dann scharf bei 135—136° schmelzen.

0.2477 g Sbst.: 0.675 g CO_2, 0.1066 g H_2O. — 0.1941 g Sbst.: 27.6 ccm N (18°, 738 mm). — 0.2457 g Sbst.: 0.0164 H_2O (bei 105°).

$C_{16}H_{11}N_3 + H_2O$. Ber. C 73.00, H 4.94, N 15.97, H_2O 6.84.

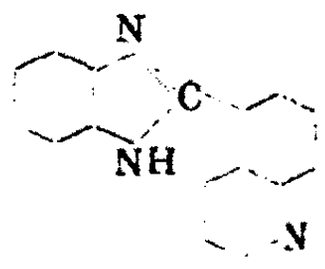
Gef. » 74.33, » 4.78, » 16.27, » 6.66.

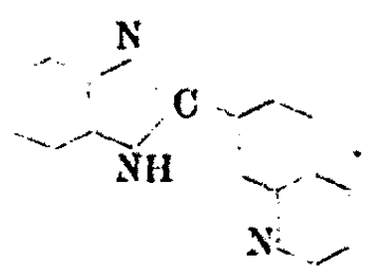
0.1479 g Sbst. (getr. bei 105°): 22.5 ccm N (17.5°, 741.5 mm).

$C_{16}H_{11}N_3$. Ber. N 17.14. Gef. N 17.52.

Die neue Base ist in Alkohol, Aceton und Essigester sehr leicht löslich, leicht löslich in Chloroform, Benzol und Toluol, schwer löslich in Aether, sehr schwer löslich in Wasser. Concentrirte Alkalilaugen lösen die Base nach längerem Kochen in geringer Menge: in Ammoniak ist sie praktisch unlöslich, in Mineralsäuren mit bräunlich gelber Farbe löslich.

Die Base hat alle Merkmale eines einheitlichen Körpers, und es wurde bisher vergebens nach einer zweiten, mit ihr isomeren Substanz gesucht; es sollten hier nämlich, ähnlich wie bei anderen aromatischen Aminen der Metareihe, zwei Chinoline entstehen, entsprechend den Structurformeln:





Die Frage nach der Structur des beschriebenen Körpers bleibt zur Zeit im Rahmen der obigen Formeln offen.

Chlorwasserstoffsaures Salz, $C_{16}H_{11}N_3.2HCl$. Hellgraue Nadeln, die bei 229° erweichen und bei 236° schmelzen. In Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer löslich.

0.137 g Sbst.: 0.1257 g AgCl.

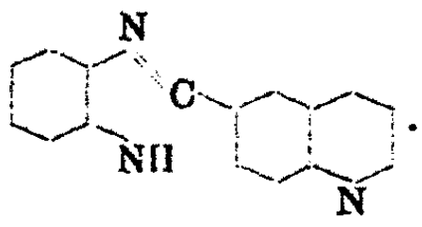
$C_{16}H_{11}N_3.2HCl$. Ber. Cl 22.36. Gef. Cl 22.68.

Salpetersaures Salz, $C_{16}H_{11}N_3.2HNO_3$. Braune, lange Nadeln; Schmp. 196° unter Aufschäumen. Löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol; in beiden Lösungsmitteln ist die Löslichkeit dieses Salzes geringer als die des obigen Chlorhydrates.

0.1337 g Sbst.: 21.4 ccm N (16°, 742 mm).

$C_{16}H_{11}N_3.2HNO_3$. Ber. N 18.87. Gef. N 18.54.

(β)-*p*-Chinobenzimidazol,



.

Der Modus der Darstellung war derselbe wie bei der *o*-Verbindung. Die Ausbeute erreichte 40 pCt. von der Menge des angewandten (β)-*p*-Aminophenylbenzimidazols. Aus Alkohol krystallisirt der Körper in hellgrauen Nadeln, welche bei ca. 105° in ihrem Krystallwasser schmelzen, sodann nach Verlust desselben erstarren und erst bei 215° wieder schmelzen. Aus Benzol erhält man dunkelgelbe Blättchen, ohne Krystallwassergehalt, welche etwas höher, bei 218°, schmelzen.

0.1721 g Sbst.: 0.4665 g CO_2, 0.079 g H_2O. — 0.1129 g Sbst.: 15.4 ccm N (16.5°, 737.5 mm). — 0.1345 g Sbst.: 0.091 g H_2O (bei 110°).

$C_{16}H_{11}N_3 + H_2O$: Ber. C 73.00, H 4.94, N 15.97, H_2O 6.84.
Gef. » 73.93, » 5.12, » 15.67, » 6.76.

0.1254 g Sbst. (bei 110° getr.): 18.5 ccm N (18°, 739 mm).

$C_{16}H_{11}N_3$. Ber. N 17.14. Gef. N 16.90.

Das (β)-*p*-Chinobenzimidazol ist in Alkohol, Aceton und Essigester sehr leicht löslich, in Chloroform leicht löslich, in Benzol und Aether sehr schwer löslich, in Wasser, Ammoniak und Alkalilaugen praktisch unlöslich, löslich in Mineralsäuren; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure fluorescirt blau.

Chlorwasserstoffsaures Salz, $C_{16}H_{11}N_3.2HCl$. Bräunliche, perlmutterglänzende Blättchen; Schmp. 180—181°. In Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich.

0.163 g Sbst.: 0.1454 g AgCl.

$C_{16}H_{11}N_3.2HCl$. Ber. Cl 22.36. Gef. Cl 22.05.

Salpetersaures Salz, $C_{16}H_{11}N_3.2HNO_3$. Hellbraune Blättchen, welche bei 223—224° unter Aufschäumen schmelzen. Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer löslich in Alkohol.

0.0995 g Sbst.: 16.5 ccm N (17°, 784.5 mm).

$C_{16}H_{11}N_3.2HNO_3$. Ber. N 18.87. Gef. N 18.52.

Lemberg, August 1901.

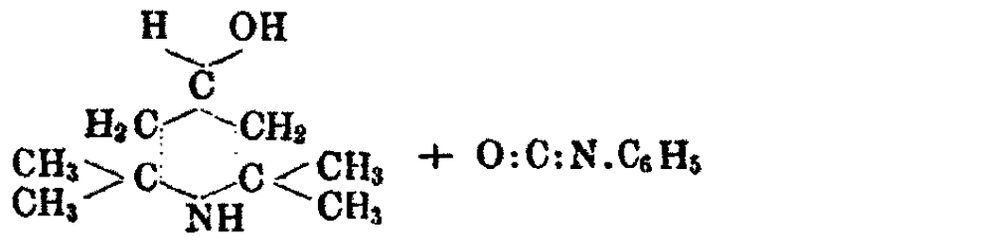
Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

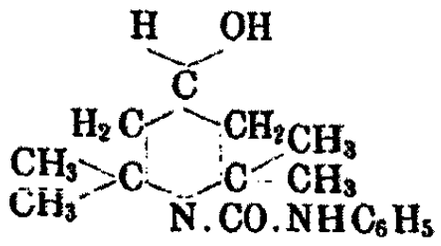
452. Erich Groschuff: Ueber Isomerien in der Piperidinreihe.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. August 1901; vorgetragen in der Sitzung am 14. Januar von Hrn. C. Harries.)

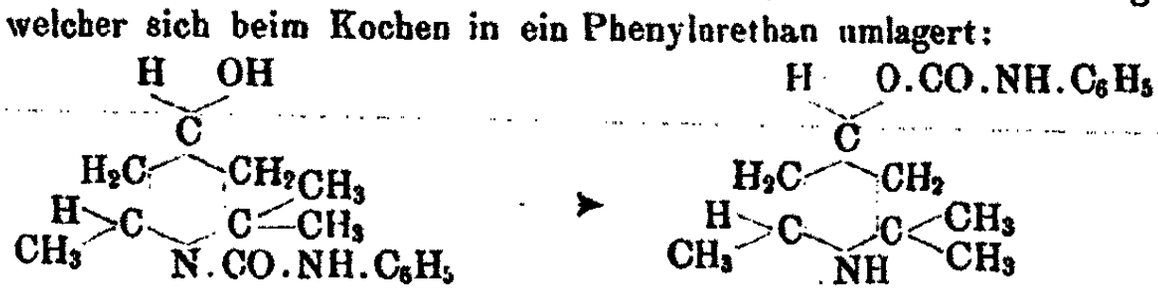
Bringt man die Alkamine der Triacetonaminreihe mit Phenylcyanat zusammen, so bilden sich Harnstoffe durch Anlagerung des Phenylcyanats an die Imidgruppe[1]):





Das Merkwürdige ist nun, dass diese Harnstoffe in zwei isomeren Formen auftreten: die zunächst entstandene Verbindung lagert sich beim Kochen mit Benzol in eine andere von ganz ähnlichen Eigenschaften um.

Genauer wurde diese Beobachtung bei dem Triacetonalkamin und bei dem sogenannten stabilen oder α-Vinyldiacetonalkamin[2]) verfolgt. Zunächst hätte man die Isomerie in der Weise deuten können, dass in dem einen Product, welches zuerst entsteht, ein Harnstoff vorliegt, welcher sich beim Kochen in ein Phenylurethan umlagert:

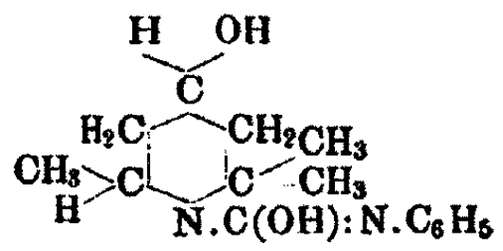


[1]) Vergl. Marcuse und Wolffenstein; diese Berichte 34, 2426 [1901].

[2]) C. Harries, Ann. d. Chem. 294, 372 [1897].

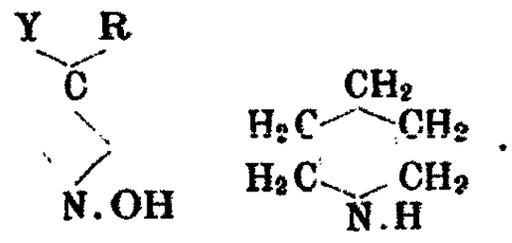
Zwei solche Körper müssten sich aber durch ihre Basicität stark unterscheiden. Beide Producte sind neutral.

Sodann war es möglich, dass die eine Verbindung den wahren Harnstoff, die andere dagegen eine tautomere Form desselben darstellt, wie es durch folgende Formel wiedergegeben wird:

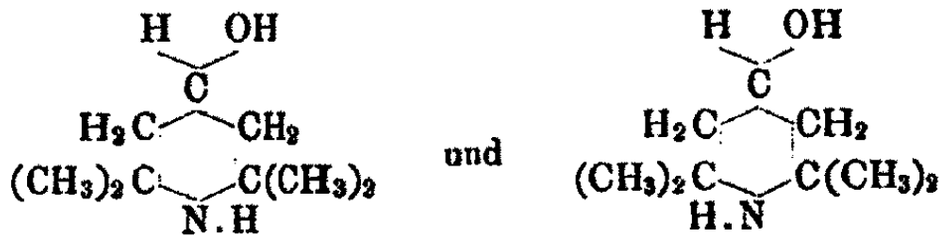


Diese Letztere müsste dann aber in Alkalien löslich sein, indessen werden beide Harnstoffe von Alkali nicht aufgenommen. Es bleibt also nur die Annahme übrig, dass die beiden Harnstoffderivate stereomer sind, und da die Stereoisomerie nicht durch eine Asymmetrie der Kohlenstoffatome hervorgerufen werden kann, wie bei dem symm. Triacetonalkamin, muss der Grund in einer sogenannten Stickstoffisomerie gesucht werden.

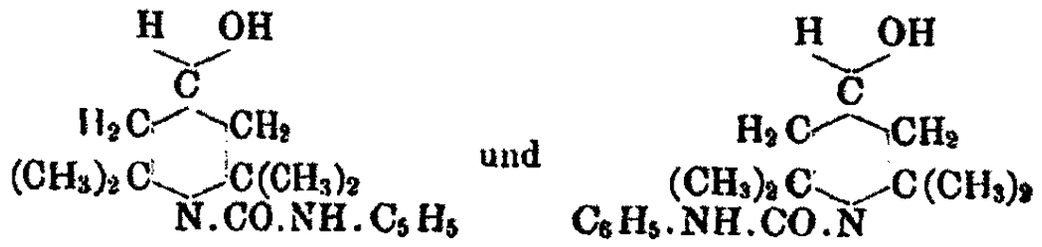
Bei dem gegenwärtigen Stande der Lehre vom dreiwerthigen asymmetrischen Stickstoffatom glaube ich folgende Interpretation geben zu dürfen, indem ich die Hantzsch-Werner'sche Theorie von den stereomeren Oximen auf Ringsysteme verallgemeinere und annehme, dass ein Oxim den einfachsten Fall eines Stickstoff-Kohlenstoffringes darbietet:



Liegen beim dreiwerthigen Stickstoffatom zwei Valenzen in einer Ebene, die dritte aber nicht, so wird z. B. beim Piperidin erst dann ein Stickstoffisomeriefall vorauszusehen sein, wenn in den Kohlenstoffring eine andere Gruppe, ganz gleich ob symmetrisch oder unsymmetrisch, eintritt. So z. B. sind zwei stickstoffisomere Triacetonalkamine denkbar, in welchen bei dem einen das Wasserstoffatom des Stickstoffs auf derselben Seite wie die Hydroxyle, bei dem anderen auf verschiedenen Seiten sich befindet:



Dann sind die beiden Phenylharnstoffe nichts anderes als Derivate dieser beiden Formen:



Bekanntlich hat Ladenburg[1]) schon vor längerer Zeit beim Coniin und Pipecolin solche Stickstoffisomerien gefunden zu haben geglaubt; durch die Versuche von Wolffenstein[2]) und Marckwald[3]) ist aber mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen worden, dass in dem sogenannten Isoconiin und Isopipecolin nur Gemische von *d*- und *i*-Coniin, bezw. *i*-Pipecolin vorliegen.

Wie später gezeigt werden wird, scheinen in der That die stickstoffisomeren Alkamine selbst so labil zu sein, dass es kaum möglich sein wird, sie zu isoliren. Die dritte Valenz des Stickstoffs muss erst durch eine grössere Gruppe belastet sein, wenn die Isomerie zu Tage treten soll.

Ich habe nämlich versucht, aus den isomeren Harnstoffen — dies ist bis jetzt nur beim *α*-Vinyldiacetonalkamin durchgeführt worden — die zugehörigen stickstoffisomeren Alkamine durch Spaltung zu regeneriren.

Hierbei hat sich gezeigt, dass aus dem direct entstehenden Phenylharnstoff nur ein Vinyldiacetonalkamin, das schon bekannte vom Schmp. 136°, zurückgewonnen wird, aus der umgelagerten Verbindung dagegen ein Alkamin regenerirt werden kann, in welchem sich deutlich zwei Krystallformen unterscheiden lassen.

Eine Trennung dieser beiden Modificationen hätte sich nur durch mechanische Auslese der Krystalle ermöglichen lassen, welche aber durch die Kleinheit und geringe Menge der Krystallindividuen der einen Modification bisher gänzlich verhindert wurde. Es ist indessen immerhin möglich, dass man bei Anwendung erheblich grösserer Materialmengen zum Ziele gelangen kann.

C. Harries hat früher gezeigt, dass das dem stabilen Vinyldiacetonalkamin entsprechende Amin, das *α*-*p*-Aminotrimethylpiperidin mit Schwefelkohlenstoff zwei isomere Thiocarbaminate zu bilden befähigt ist[4]). Das zunächst entstehende geht durch Kochen mit Wasser in das andere über.

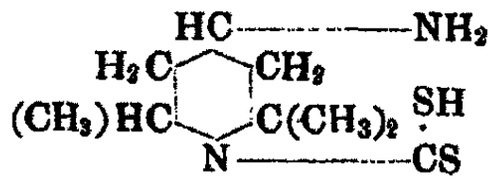
[1]) Diese Berichte 26, 854 [1893]; 27, 859, 3062 [1894]; 29, 422, 2706 [1896].

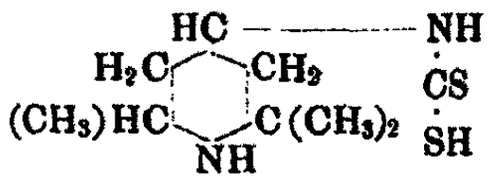
[2]) Diese Berichte 27, 2615 [1894]; 29, 1956 [1896].

[3]) Diese Berichte 29, 48 u. 1293 [1896].

[4]) Ann. d. Chem. 294, 336 [1897].

Damals wurde vermuthet, dass die beiden Thiocarbaminate structurverschieden im Sinne der folgenden Formeln seien:

I. 

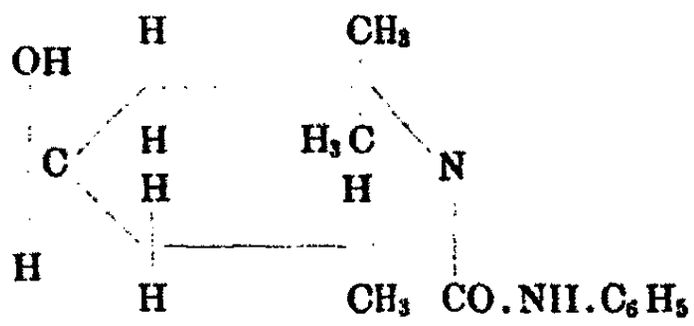
II. 

Es darf jetzt als sicher angenommen werden, dass diese Hypothese nicht richtig ist. Die beiden Thiocarbaminate scheinen vielmehr stereoisomer wie die Phenylharnstoffe zu sein und beide nach der Formel II zusammengesetzt zu sein[1]).

Im Hinblick auf die jüngst veröffentlichten Befunde von Hermann Pauly[2]) über die Thiocarbaminate des Aminotetramethylpyrrolidins haben diese Anschauungen allgemeineres Interesse.

Experimenteller Theil

Primäres Phenylcyanatderivat des α-Vinyldiacetonalkamins.



Zu einer Lösung von 7 g α-Vinyldiacetonalkamin in 70 ccm heissem Benzol werden 6 g Phenylisocyanat in etwa 1—2 ccm Benzol gegeben. Beim Erkalten scheidet sich der Harnstoff ab, der in Alkohol, Aether und Wasser nicht löslich ist. Aus heissem Benzol, von dem 35 ccm 1 g lösen, krystallisirt er in Nädelchen vom Schmp. 136°. Zur Analyse wird die Substanz aus Benzol umkrystallisirt.

0.2279 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.5680 g CO_2, 0.1705 g H_2O. — 0.2367 g Sbst.: 21.4 ccm N (14°, 768 mm).

$C_{15}H_{22}O_2N_2$. Ber. C 68.70, H 8.40, N 10.68.
Gef. » 68.87, » 8.37, » 10.81.

Molekular-Gewicht, bestimmt nach Landsberger.

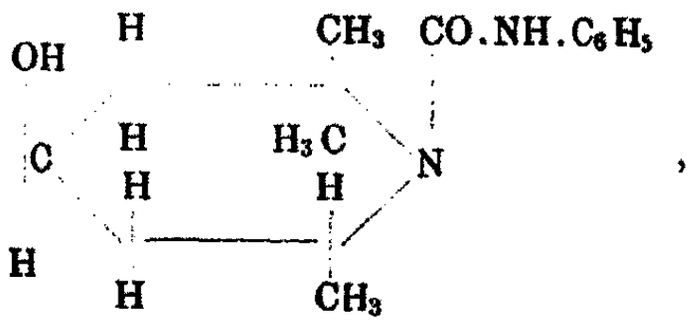
0.1956 g Sbst. in 22.66 g Chloroform: 0.155° Siedepunktserhöhung.
Ber. M 262. Gef. M 203.

Das salzsaure Salz schmilzt bei 254° und wird erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung des Harnstoffs. Es giebt an Wasser leicht die Salzsäure ab.

---

[1]) Vergl. Bernhard Schellhorn, Inaug.-Dissert., Berlin 1897.
[2]) Pauly und Schaum, diese Berichte 34, 2288 [1901].

Secundäres Phenylcyanatderivat des α-Vinyldiaceton-alkamins,



wird erhalten durch 40 stündiges Kochen des primären Harnstoffs in Benzol. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt eine kleine Menge Diphenylharnstoff (Schmp. 235°) heraus. Nach dem Abfiltriren des Letzteren destillirt man das Benzol bis auf ca. 4—5 ccm pro Gramm ab; aus dem Rückstand scheiden sich dann beim Reiben Krystalle aus. Dieselben zeigten ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie der Ausgangskörper, nur sind sie bedeutend leichter in Benzol löslich; aus heissem Benzol umkrystallisirt — 1 g wurde von 3—4 ccm Benzol aufgenommen — zeigen sie den Schmp. 147°. Die Ausbeute beträgt aus 10 g primärem Harnstoff 9 g Rohproduct.

0.2047 g Sbst.: 0.5096 g CO_2, 0.1560 g H_2O. — 0.2022 g Sbst.: 18.8 ccm N (14.5°, 756 mm).

$C_{15}H_{22}O_2N_2$. Ber. C 68.70, H 8.40, N 10.68.
Gef. » 67.91, » 8.53, » 10.95.

Molekular-Gewicht, bestimmt nach Landsberger.

0.2037 g Sbst. in 24.30 g Chloroform: 0.139° Siedepunktserhöhung.
Ber. M 262. Gef. M 235.

Gleiche Proben der beiden Isomeren zusammengerieben, sintern bereits bei 124° stark zusammen und schmelzen bei 131—132°, statt bei 136° bezw. 147°.

Das salzsaure Salz, auf die vorhin beschriebene Art bereitet, schmilzt bei 237°; es hat die gleichen Eigenschaften wie die erstere Verbindung.

Die Spaltung der beiden Harnstoffe konnte durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 110° oder durch Kochen mit Natriumäthylat auf dem Wasserbade bewirkt werden. Es entstehen Kohlensäure, Anilin und α-Vinyldiacetonalkamin (vergl. das früher Gesagte).

Die entsprechenden Phenylcyanatderivate des Triaceton-alkamins schmelzen bei 129° bezw. 138°.

453. C. Harries und Pappos: Ueber eine Trimethyltriose.

(Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.)

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Bei der Oxydation des Mesityloxyds mit wässriger Kaliumpermanganatlösung erhielt vor vielen Jahren Pinner[1]) Essigsäure und Oxyisobuttersäure. Eine Oxydation des Mesityloxyds unter Erhaltung seines Kohlenstoffskeletts ist bisher nicht ausgeführt worden Es gelingt nun, die Reaction in diesem Sinne zu leiten, wenn man eine 1-proc. wässrige Permanganatlösung bei guter Kühlung anwendet. Es entsteht dann, wie dies G. Wagner[2]) bei vielen ungesättigten Verbindungen beobachtet hat, ein Glykol, die Trimethyltriose:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C{:}CH.CO.CH_3 \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!\overset{OH}{C}-\overset{OH}{C}H.CO.CH_3.$$

Die Oxydation verläuft bequemer, wenn nach dem Verfahren von Sachs[3]) gearbeitet und nicht Wasser allein, sondern Aceton und wenig Wasser als Lösungsmittel für das Permanganat benutzt wird.

Zu einer gut gekühlten und stetig durchgerührten Mischung von 10 g Mesityloxyd in 20 ccm Aceton lässt man langsam eine Lösung von 21.6 g Permanganat 40 ccm Wasser und 750 ccm Aceton tropfen. Nach kurzem Stehen filtrirt man vom abgeschiedenen Manganschlamm ab und leitet in das Filtrat Kohlensäure, bis Kaliumbicarbonat ausfällt. Die farblose Lauge wird dann im Vacuum bei 25° Heiztemperatur eingeengt, wobei schliesslich eine wässrige Lösung des Dioxydihydromesityloxyds zurückbleibt. Zur Isolirung des Letzteren wird mit Kaliumcarbonat übersättigt und die sich abscheidende Oelschicht mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdunsten des Aethers wird das Oel im Vacuum vorsichtig fractionirt. Der grössere Theil des Oeles siedet bei 20 mm Druck von 100—110°, und es lässt sich durch wiederholtes Destilliren daraus leicht ein bei 109° unter 19 mm Druck siedendes Liquidum herausfractioniren, welches das gesuchte Dioxydihydromesityloxyd ist. Es ist eine hellgelbe, wie verbrannter Zucker riechende, syrupöse Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1.077 bei 22°, welche Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reducirt; sie wird leicht von Aether, Alkohol, Chloroform und Wasser aufgenommen. Die Ausbeute kann bei vorsichtigem Arbeiten bis auf 60 pCt. an destillirter Verbindung gebracht werden, ein Theil des Mesityloxyds bleibt stets unangegriffen.

---

[1]) Diese Berichte 15, 591 [1882], vergl. Claisen, Lieb. Ann. 180, 1 [1875].

[2]) Diese Berichte 21, 1230, 3359 [1888], 24, 1683 [1891].

[3]) Diese Berichte 34, 500 [1901].

0.1718 g Sbst.: 0.3403 g CO_2, 0.1387 g H_2O. — 0.1691 g Sbst.: 0.3387 g CO_2, 0.1376 g H_2O.

$C_6H_{12}O_3$. Ber. C 54.54, H 9.09.
Gef. » 54.22, 54.62, » 8.97, 9.04.

Hydrazon und Osazon konnten bisher nicht anders als in öliger Form erhalten werden. Das krystallisirende Einwirkungsproduct von *p*-Bromphenylhydrazin ist dagegen bereits das Derivat eines Zersetzungsproductes des Dioxydihydromesityloxyds. Dasselbe scheint nämlich sehr leicht im Sinne folgender Gleichung in Aceton und Acetol zu zerfallen:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{CH}}.CO.CH_3 \;=\; \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CO + \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}.CO.CH_3,$$

und zwar scheint dieser Zerfall schon beim Destilliren des Rohproductes vor sich zu gehen. Aus dem von 50—100° bei 20 mm Druck siedenden Vorlauf lässt sich nämlich durch essigsaures Phenylhydrazin das Osazon des Methylglyoxals[1]) in reichlicher Menge abscheiden, welches jedenfalls von der Einwirkung des Phenylhydrazins auf Acetol herrührt[2]). Die aus Alkohol umkrystallisirten Nädelchen zeigen den Schmp. 146°.

0.1257 g Sbst.: 21 ccm N (21.5°, 767 mm).

$C_{15}H_{16}N_4$. Ber. N 22.22. Gef. N 21.95.

Da aus dem Vorlauf ein Semicarbazon dargestellt werden konnte, welches nach der Analyse das Semicarbazon des Acetols ist, so spricht dieser Umstand für den Zerfall des Dioxymesityloxyds in Aceton und Acetol. Bei Gegenwart von Methylglyoxal hätte ein Disemicarbazon entstehen müssen.

Das Acetolsemicarbazon wurde aus Alkohol umkrystallisirt und in weissen Blättern erhalten; es schmolz bei 196°.

0.122 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 33.4 ccm N (20°, 766 mm).

$C_4H_9O_2N_3$. Ber. N 32.00. Gef. N 31.56.

Wir beabsichtigen, aus dem Dioxydihydromesityloxyd dimethylirte Tetrosen darzustellen, Verbindungen, welche im Hinblick auf die schönen Untersuchungen Kiliani's über die Digitalisglucoside besonderes Interesse beanspruchen werden.

---

[1]) v. Pechmann, diese Berichte 20, 2453 [1887]; 21, 2755 [1888].
[2]) Perkin, Soc. 59, 791 [1891].

454. C. Harries und O. Schauwecker: Ueber die Constitution des Citronellals.

(Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.)

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Das Citronellal bildet den aldehydischen Bestandtheil vieler natürlicher Oele und bietet besonders wegen seiner Beziehungen zu gewissen, im Rosenöle vorkommenden Verbindungen allgemeineres Interesse.

Geschichtliches über die Constitution des Citronellals.

Der von Dodge[1]) entdeckte Aldehyd wurde von Semmler[2]) auf oxydativem Wege abgebaut. Er führte ihn in die zugehörige Säure, die Citronellasäure, über und oxydirte Letztere vorsichtig mit Permanganat; die hierbei zunächst entstehende Dioxydihydrocitronellasäure wurde darauf mit Chromsäuregemisch behandelt. Der Verlauf der Oxydation ist von diesem Gelehrten folgendermaassen interpretirt worden:

$$(CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CH_2.CHO \longrightarrow (CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CH_2.COOH, \longrightarrow$$

$$(CH_3)_2\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{C}}-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CH_2.COOH \dashrightarrow (CH_3)_2CO + COOH.CH_2.\underset{\displaystyle COOH.CH_2.CH.CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}H_2$$

Tiemann und Schmidt[3]) oxydirten später das Citronellal direct mit verdünnter wässriger Kaliumpermanganatlösung; auch sie erhielten Aceton und β-Methyladipinsäure und glaubten deshalb ebenfalls für folgende Formel des Citronellals eintreten zu können:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle C{:}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CH_2.CHO$$

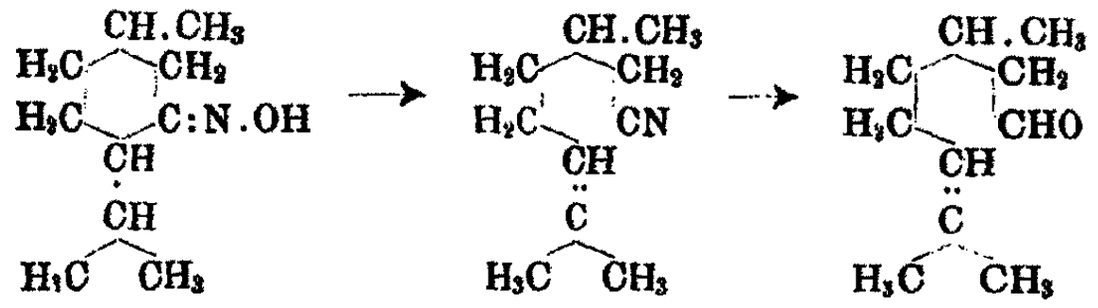
Die Richtigkeit dieser Formel ist zuerst von Barbier und Léser[4]) angefochten worden; auf Grund des Uebergangs des Citronellals in Menthoglykol glaubten sie annehmen zu sollen, dass die doppelte Bindung folgendermaassen gelagert sei:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\right\rangle C.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CH_2.CHO$$

Im gleichen Jahre hat Wallach[5]) gezeigt, dass das durch Aufspaltung des Menthonoxims entstehende Menthonitril bei weiterer Um-

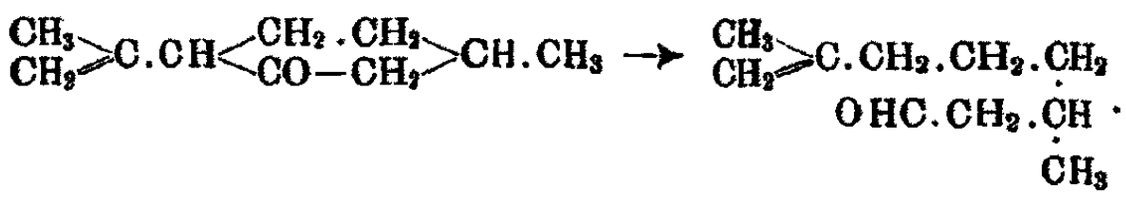
[1]) Am. ch. J. 12, 555 [1890]. [2]) Diese Berichte 26, 2256 [1893].
[3]) Diese Berichte 29, 903 [1896]. [4]) Compt. rend. 124, 1308 [1897].
[5]) Wallach: Ann. d. Chem. 278, 302 [1894], 296, 131 [1897].

wandlung einen dem natürlichen Citronellal isomeren Aldehyd von sehr ähnlichen Eigenschaften liefert, der aber nicht identisch mit demselben ist:



Die der Citronellasäure entsprechende, aber nicht mit ihr identische Menthonensäure liefert ebenfalls bei der Oxydation β-Methyladipinsäure und Aceton.

Im Jahre 1899 hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Roeder[1]) festgestellt, dass das bei der Condensation von Citronellal mit Essigsäureanhydrid entstehende Isopulegol resp. Isopulegon von Tiemann und Schmidt[2]) folgende Constitution besitzt:



Damals wurde darauf hingewiesen, dass man eventuell aus der Constitution des Isopulegons einen Schluss rückwärts auf diejenige des Citronellals ziehen könne. Denn es sei nicht wahrscheinlich, dass sich die doppelte Bindung vor dieser Condensation umlagere.

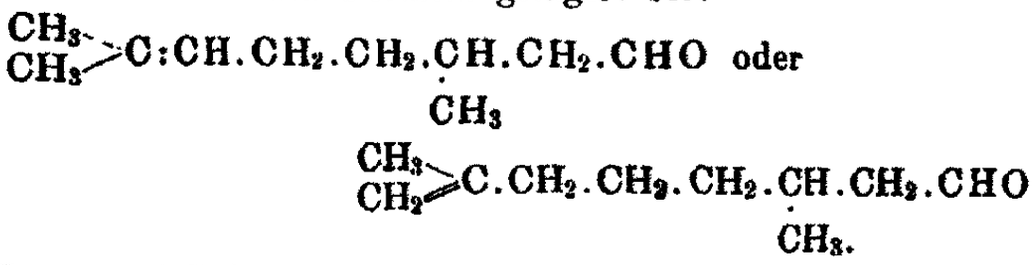
Im vorigen Jahre hat Bouveault[3]) von Neuem die Formel des Citronellals discutirt. Er wies nach, dass das sogenannte *l*-Citronellol des Rosenöls nicht der dem *l*-Citronellal entsprechende Alkohol ist, sondern einem neuen, dem Citronellal isomeren Aldehyd angehöre. Diese Rhodinal benannte Verbindung liefert bei der Oxydation ebenfalls Aceton und β-Methyladipinsäure wie das Citronellal, geht aber bei der Condensation mit Essigsäureanhydrid nicht in Isopulegon, sondern in Menthon über. Dem Rhodinal muss daher nach diesem Forscher die bisher dem Citronellal zugeschriebene Formel ertheilt werden:

Rhodinal und Menthocitronellal von Wallach sollten daher eigentlich identisch sein.

---

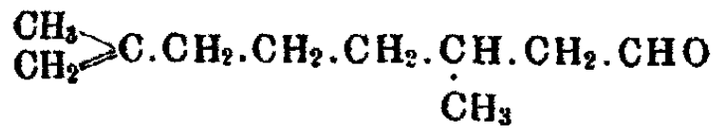
[1]) Harries Roeder, diese Berichte 32, 3357 [1899].
[2]) Tiemann und Schmidt, diese Berichte 30, 22 [1897].
[3]) Bull. l. soc. chim. [3] 23, 458 und 463 [1900].

Aus den citirten Arbeiten ergiebt sich, dass man aus den Ergebnissen der Oxydation mit wässriger Kaliumpermanganat-Lösung allein nicht mit Sicherheit schliessen kann, ob die doppelte Bindung im Sinne einer der beiden Formeln gelagert sei:



Denn auch Pulegon und Isopulegon [1]), die nachweislich die doppelte Bindung in verschiedener Stellung besitzen, geben bei der Oxydation dieselben Producte, Aceton und β-Methyladipinsäure.

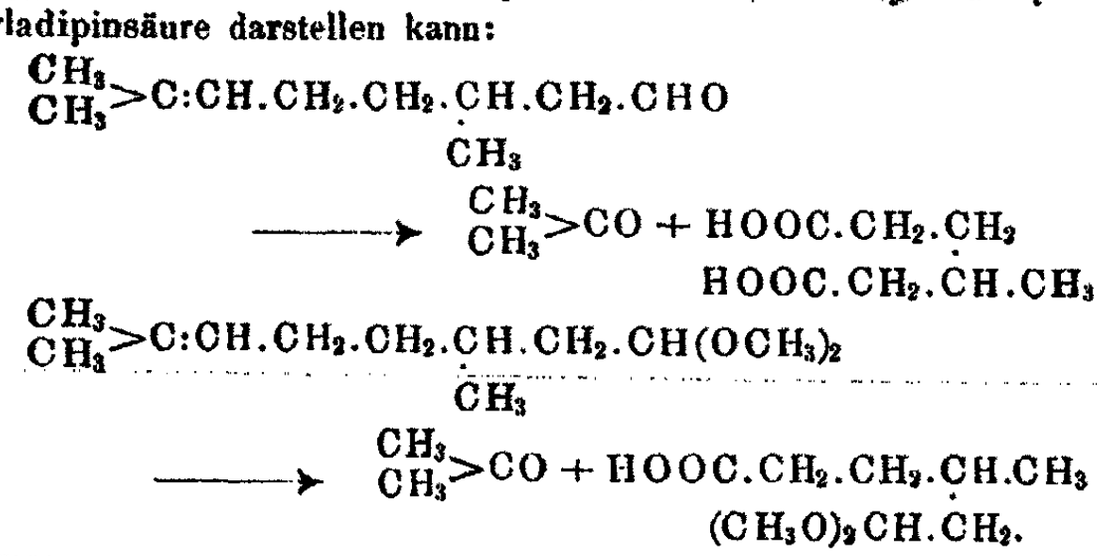
Indessen ist eine Anzahl Chemiker bisher durchaus abgeneigt, die alte Tiemann-Semmler'sche Citronellalformel aufzugeben. Wir waren daher genöthigt, durch frühere Untersuchungen auf dieses Gebiet [2]) geführt, noch einmal auf oxydativem Wege die Constitution des Citronellals nachzuprüfen. Wir sind dabei, wie wir es nicht anders erwarteten, zu Ergebnissen gelangt, die es wahrscheinlich machen, dass der Hauptbestandtheil des käuflichen Citronellals aus einem Aldehyd der Formel



besteht.

Ermittelung der Lage der doppelten Bindung.

In einem der vorigen Hefte [3]) haben wir mitgetheilt, dass man aus Citronellaldimethylacetal mit wässriger Permanganat-Lösung, analog wie Tiemann und Schmidt [4]) aus Citronellal selbst Aceton und β-Methyladipinsäure gewonnen haben, unter Erhaltung der Aldehydgruppe Aceton und das Dimethylacetal des Halbaldehyds der β-Methyladipinsäure darstellen kann:



[1]) Tiemann und Schmidt, diese Berichte 30, 22 [1877].
[2]) l. c. [3]) Diese Berichte 34, 1498 [1901]. [4]) l. c.

Die Ausbeute beträgt etwa 50 — 60 pCt. Wir erwähnten am Schluss unserer Arbeit eine Verbindung der Formel eines Glykols des Citronellalacetals, $C_{10}H_{18}(OH)_2(OCH_3)_2$, die bei derartiger Oxydation etwa zu 30 — 40 pCt. entsteht. Dieses Product diente als Ausgangsmaterial für den zu führenden Beweis. Wenn das Glykol aus einem Citronellalacetal der Formel

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{:}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{CH}.CH_2.CH(OCH_3)_2$$

entstanden wäre, so müsste es die Zusammensetzung besitzen

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(OH).CH(OH).CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{CH}.CH_2.CH(OCH_3)_2,$$

dann aber bei weiterer Oxydation in den Halbaldehyd der β-Methyladipinsäure, resp. dessen Acetal, und Aceton zerfallen. Dieser Zerfall konnte nun nicht beobachtet werden. Gegen Permanganat ist das Glykol äusserst stabil, bei der Behandlung mit Chromsäure und Eisessig liefert es aber eine Reihe neuer Producte, deren Entstehung besser mit der Formel

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_2(OH)\end{matrix}\!\!>\!C(OH).CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{CH}.CH_2.CH\!<\!\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$$

in Einklang zu bringen ist. Wir schliessen deshalb hieraus, dass das Glykol das directe Oxydationsproduct eines Citronellalacetals der Formel

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!=\!C.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{CH}.CH_2.CH\!<\!\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$$

darstellt. Für diese Auffassung können wir noch einen weiteren wichtigen Umstand ins Feld führen. Während nämlich bei der Oxydation mit wässrigem Permanganat die Ausbeute an Glykol nur höchstens 40 pCt. erreicht und diejenige der anderen Oxydationsproducte, welche den Halbaldehyd der β-Methyladipinsäure als Hauptantheil enthalten, 50—60 pCt. beträgt, wird das Verhältniss ein ganz anderes, wenn man mit Permanganat nicht in wässriger, sondern in Acetonlösung nach Sachs[1]) arbeitet. Hier entstehen ca. 80 pCt. Glykolacetal, und die anderen Oxydationsproducte werden fast ganz zurückgedrängt. Wir erklären diese Erscheinung so, dass die bei der Oxydation mit Permanganat in wässriger Lösung entstehende Kalilauge im Augenblick der Oxydation die doppelte Bindung verschiebt, während bei der Oxydation in Aceton die Wirkung der Kalilauge gemildert und eine Umlagerung verhütet wird. Es sei hier bemerkt,

[1]) Diese Berichte 34, 500 [1901].

dass Citronellalacetal beim Schütteln mit Alkali allein unverändert bleibt.

Das Dioxydihydrocitronellalacetal wurde dann mit Chromsäure und Eisessig weiter oxydirt. Hierbei entstehen hauptsächlich zwei Verbindungen, die durch fractionirte Destillation im Vacuum getrennt werden konnten. Die eine siedet bei ca. 115—118° unter 16—17 mm Druck, reducirt Fehling'sche Lösung beim Erhitzen und hat die Zusammensetzung $C_9H_{16}O_2$, die andere siedet bei ca. 138—140° unter 10 mm Druck, reducirt Fehling'sche Lösung bei Zimmertemperatur und besitzt die empirische Formel $C_{10}H_{18}O_3$.

Beide sind freie Aldehyde, nicht etwa Lactone, und haben die Acetalgruppen bei der Oxydation verloren. Es ist eine schon bekannte Thatsache, dass Acetale bei mässiger Oxydation in saurer Lösung die Acetalgruppe verlieren. Die Verbindung $C_{10}H_{18}O_3$ ist wohl als das erste Oxydationsproduct des Glykols zu betrachten. Ueber die Constitution dieses Körpers kann man noch im Zweifel sein, da wir dieselbe nicht direct bewiesen haben. Es können Verbindungen $C_{10}H_{18}O_3$ von ähnlichen Eigenschaften sich sowohl aus

$$\begin{array}{l} CH_2(OH)\overset{CH_3}{>}C(OH).CH_2.CH_2.CH_2.\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}H.CH_2.CH(OCH_3)_2 \\ \qquad\qquad \longrightarrow \overset{CH_3}{CHO}>C(OH).CH_2.CH_2.CH_2.\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}H.CH_2.CHO, \end{array}$$

als auch aus

$$\begin{array}{l} \overset{CH_3}{CH_3}>C(OH).CH(OH).CH_2.CH_2.\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}H.CH_2.CH(OCH_3)_2 \\ \qquad\qquad \longrightarrow \overset{CH_3}{CH_3}>C(OH).CO.CH_2.CH_2.\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}H.CH_2.CHO \end{array}$$

ableiten lassen. Allerdings spricht der verhältnissmässig niedrige Siedepunkt mehr für einen Dialdehyd als für einen Oxyketonaldehyd. Dagegen ist die Entstehung des anderen Körpers $C_9H_{16}O_2$ nur eindeutig zu erklären, da er ein Ketoaldehyd ist, jedenfalls entstanden durch weitergehende Oxydation des zunächst gebildeten Productes $C_{10}H_{18}O_3$ unter Eliminirung eines Kohlenstoffatoms. Die Aldehyde scheinen auch thatsächlich in solch nahem Zusammenhang zu stehen, wie sich aus dem experimentellen Theil ergiebt:

$$\begin{array}{l} \overset{CH_3}{CHO}>C(OH).CH_2.CH_2.CH_2.\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}H.CH_2.CHO \\ \qquad\qquad \longrightarrow CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}H.CH_2.CHO. \end{array}$$

Die Verbindung

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(OH).CO.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{CH}.CH_2.CHO$$

kann bei weiterer Oxydation unmöglich in einen Ketoaldehyd $C_9H_{16}O_2$ übergehen, sondern muss, wie bereits auseinandergesetzt wurde, in Aceton und den Halbaldehyd der β-Methyladipinsäure zerfallen. Von letzterem Product, sowie auch von der β-Methyladipinsäure selbst wurden indessen nur geringe Mengen in den Mutterlaugen gefunden.

Das Citronellalacetal besitzt demnach die Constitution

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!=\!C.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{CH}.CH_2.CH(OCH_3)_2$$

und das Citronellal selbst die Formel

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!=\!C.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{CH}.CH_2.CHO,$$

da man bei der Acetalisirung keine Umlagerung der Doppelbindung anzunehmen braucht. Die Oxydationsproducte erklären sich daher folgendermaassen:

$$CH_2(OH)\!\!\begin{matrix}CH_3\\\end{matrix}\!\!>\!C(OH).CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{CH}.CH_2.CH\!<\!\!\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CHO\end{matrix}\!\!>\!C(OH).CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{CH}.CH_2.CHO$$

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{CH}.CH_2.CHO.$$

Der von uns ausgeführte Abbau des Citronellals bietet in gewissem Maasse ein Analogon zu den grundlegenden Untersuchungen von Tiemann und Semmler[1]), welche Dihydrocarveol oxydirten:

und auf diesem Wege die für die Chemie der cyclischen Terpene so wichtige Frage nach der Lage der doppelten Bindung im Dihydrocarvon entschieden. Indessen heben wir hervor, dass es der Auffindung sehr verfeinerter Arbeitsmethoden und vor allem der Kenntniss der

[1]) Diese Berichte 28, 2141 [1895].

Eigenschaften der früher wenig bekannten aliphatischen Ketoaldehyde[1]) und Dialdehyde[2]) bedurfte, um die Oxydation des Citronellals unter Erhaltung der Aldehydgruppe zu bewerkstelligen.

Experimenteller Theil.

Das zu unserer Untersuchung erforderliche Citronellalacetal wurde aus käuflichem Citronellal nach der Claisen'schen Methode[3]) gewonnen, welches einmal im Vacuum in einer Kohlensäureatmosphäre fractionirt war und innerhalb 1—2 Grad übersiedete. Das so bereitete Citronellalacetal zeigte genau die früher beschriebenen Eigenschaften; es ist schwach optisch activ, und zwar dreht es bei 31° und Natriumlicht im 10-cm-Rohr die Ebene des polarisirten Lichts um + 0.55°.

Ueber die Veränderungen, welche Citronellalacetal durch verdünnte Säuren erleidet, ebenso wie über das Hydrobromcitronellalacetal werden wir später berichten.

Oxydation des Citronellalacetals mit Permanganat in Acetonlösung.

Dioxy-dihydrocitronellal-dimethylacetal,

$$CH_2(OH)\!>\!\overset{CH_3}{C}(OH).CH_2.CH_2.CH_2.\underset{CH_3}{CH}.CH_2.CH(OCH_3)_2.$$

Zu je 10 g Citronellalacetal wurden unter gutem Rühren mit einer Turbine bei einer Temperatur von 20° aus einem Tropftrichter allmählich 10 g Kaliumpermanganat, welche in 10—20 ccm Wasser und 250—300 ccm Aceton gelöst waren, gegeben. Nach Verlauf von 1—2 Stunden ist die Lösung farblos. Der Manganschlamm wird gut abgesaugt und mit Aceton und heissem Wasser ausgewaschen, die vereinigten Laugen mit Kohlensäure gesättigt und im Vacuum bei 40—50° eingeengt. Mit dem Wasser geht der grösste Theil des unangegriffenen Citronellalacetals über, während das mit Wasserdampf nicht flüchtige Glykolacetal als ölige Schicht auf dem Eindampfungsrückstand schwimmt. Dieser wird mehrfach mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdestilliren des Aethers im Vacuum fractionirt.

Das Glykolacetal siedet unter 9 mm Druck bei 151—153° und hat bei 11° das specifische Gewicht 1.0053. Es wird von den gebräuchlichen Solventien leicht aufgenommen, ist mit Wasser nicht in jedem Verhältniss mischbar und bildet bei gewöhnlicher Temperatur

[1]) Diese Berichte **31**, 41 [1898]. [2]) Diese Berichte **34**, 1488 [1901].
[3]) Diese Berichte **31**, 1010 (1898).

ein zähflüssiges, farbloses Oel von schwachem Citronellalgeruch. Es reducirt Fehling'sche Lösung selbst beim Kochen nicht. Die Ausbeute beträgt 5 – 6 g. Oxydirt man aber das aus dem Vorlauf zurückgewonnene Citronellal wieder nach der gleichen Methode, so kann man die Ausbeute bis auf 80 pCt. steigern.

0.1522 g Sbst.: 0.3428 g CO_2, 0.1492 g H_2O.

$C_{12}H_{26}O_4$. Ber. C 61.53, H 11.11.

Gef. » 61.43, » 10.89.

Löst man das Acetal in Wasser und kocht mit einem Tropfen Salzsäure auf, so scheidet sich der freie Dioxyaldehyd ab; derselbe siedet ungefähr bei 158—162° unter 22—24 mm Druck, riecht etwas stechend und reducirt Fehling'sche Flüssigkeit beim Erhitzen. Der Dioxyaldehyd ist zersetzlich.

Oxydation des Dioxy-dihydrocitronellal-dimethylacetals mit Chromsäure.

Wir haben gefunden, dass man verschiedene Resultate bei dieser Oxydation erhält, je nachdem die einem (I) oder drei Atomen (II) Sauerstoff entsprechenden Mengen Chromsäure angewendet werden. Im Fall I entsteht hauptsächlich die Verbindung $C_{10}H_{18}O_3$, im Fall II $C_9H_{16}O_2$. Letztere scheint sich demnach auf Kosten der ersteren zu bilden.

I. Zu einer Auflösung von 8.5 g krystallisirter Chromsäure in 300 ccm Eisessig werden 30 g Glykolacetal gegeben.

II. Zu einer Auflösung von 20 g Chromsäure in 500 g Eisessig werden 25 g Glykolacetal gegeben.

Die weitere Verarbeitung ist die gleiche. Das Reactionsgemisch erwärmt sich unter Abscheidung brauner amorpher Flocken und muss durch fliessendes Wasser gekühlt werden. Nachdem die Hauptreaction vorüber ist, wird auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln 10 Minuten erhitzt, bis die braunen Flocken verschwunden sind und die rein grüne Farbe der Lösung das Ende der Reaction anzeigt. Darauf wird der überschüssige Eisessig im Vacuum bei 40—50° Heiztemperatur abdestillirt und die zurückbleibende zähflüssige, dunkelgrüne Masse mit Aether mehrfach tüchtig durchgeknetet, wodurch die Chromsalze in eine pulvrige, leicht filtrirbare Form übergeführt werden. Die filtrirte ätherische Lösung wird zur Entfernung von Essigsäure und saurer Oxydationsproducte mit Calciumcarbonat und Wasser so lange durchgeschüttelt, bis die überstehende ätherische Flüssigkeit vollständig neutral reagirt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und dem Verdunsten des Aethers hinterbleiben 15 — 20 g eines angenehm aldehydartig riechenden Oelgemisches. Ein Verlust an der niedriger siedenden Verbindung $C_9H_{16}O_2$ ist nicht zu vermeiden, da sie sich mit dem Eisessig im Vacuum theilweise verflüchtigt und

aus dem Destillat sehr schwer zu isoliren ist. Das Oelgemisch wird im Vacuum fractionirt und siedet von ca. 100 — 150° unter 10 mm Druck. Wir zerlegten dasselbe zunächst in zwei Fractionen von 100 — 130° und von 130—150°. Ueber 150° siedende, dicke Rückstände, die namentlich bei Anwendung einer 3 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Chromsäure reichlich sind, scheinen im Wesentlichen Polymerisationsproducte der Aldehyde zu enthalten.

Ketoaldehyd (3-Methyl-octanon-7-al),

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{CH}.CH_2.CHO.$$

Durch sorgfältiges Fractioniren des Oeles vom Sdp. 100 — 130° und Controlle der einzelnen Fractionen durch die Elementaranalyse stellten wir fest, dass ein bei 115 — 118° unter 16 — 17 mm Druck siedendes Liquidum die constante Zusammensetzung $C_9H_{16}O_2$ hatte. Dasselbe ist ein dickliches, gelblich gefärbtes Oel, welches mit Alkohol, Aether in jedem Verhältniss mischbar, in Wasser unlöslich und mit Wasserdampf flüchtig ist. Die Verbindung riecht stechend bittermandelartig. Mit fuchsinschwefliger Säure giebt sie die Aldehydreaction. Fehling'sche Lösung reducirt sie beim Erwärmen; von verdünnter Natronlauge wird sie nicht aufgenommen.

0.1353 g Sbst. (Sdp. 115 — 118° bei 18 mm Druck): 0.3462 g CO_2, 0.1275 g H_2O. — 0.1013 g Sbst.: 0.2575 g CO_2, 0.0962 g H_2O. — 0.1822 g Sbst. (Sdp. 115 — 117° bei 16 mm Druck): 0.4597 g CO_2, 0.1702 g H_2O. — 0.1391 g Sbst. (Sdp. 116—118° bei 17 mm Druck): 0.3492 g CO_2, 0.1332 g H_2O. — 0.1957 g Sbst. (Sdp. 115 — 118° bei 17 mm Druck): 0.4946 g CO_2, 0.1831 g H_2O.

$C_9H_{16}O_2$. Ber. C 69.23, H 10.25.
Gef. C 69.8, 69.34, 68.82, 68.48, 68.94.
» H 10.55, 10.63, 10.46, 10.72, 10.47.

Der Aldehyd liefert mit essigsaurem Phenylhydrazin und *p*-Bromphenylhydrazin dickölige Hydrazone. Mit Semicarbazid reagirt er nach der Baeyer-Thiele'schen Methode unter Bildung eines Semicarbazons, welches, aus Methylalkohol und Wasser umkrystallisirt, in weissen Blättern gewonnen werden kann, die bei 244 — 245° schmelzen. Nach der Analyse liegt ein Disemicarbazon vor.

Die über 118° bei 16 — 17 mm Druck aufgefangenen Fractionen zeigen bei der Analyse erheblich niedrigeren Kohlenstoffgehalt, welcher von 67 — 65 pCt. schwankt; es deutet dies auf das Vorhandensein eines Acetals des Ketoaldehyds hin:

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{CH}.CH_2.CH(OCH_3)_2.$$

Eine Fraction, welche unter 14 mm Druck bei 130 — 135° sott und einen sehr angenehmen Geruch besass, ergab folgende Werthe:

0.1676 g Sbst.: 0.4022 g CO_2, 0.1550 g H_2O.

$C_{11}H_{22}O_3$. Ber. C 65.34, H 10.89.

Gef. » 65.45, » 10.38.

Dies Product lieferte mit essigsaurem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung ein öliges Phenylhydrazon, röthete fuchsinschweflige Säure erst nach einigem Stehen und charakterisirte sich dadurch als Acetal, dass es Fehling'sche Flüssigkeit beim Kochen direct nicht reducirte, stark aber nach dem Verseifen in verdünnt-alkoholischer Lösung mit einem Tropfen Salzsäure, wobei der charakteristische Geruch des oben geschilderten Ketoaldehyds sich bemerkbar machte. Die Menge dieser Fraction ist nicht bedeutend.

Aldehyd $C_{10}H_{18}O_3 = \begin{matrix}CH_3\\CHO\end{matrix}\!>\!C(OH).CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H.CH_2.CHO.$

Dieses Product ist leicht zu isoliren; es bildet den Hauptbestandtheil bei der Oxydation des Dioxydihydrocitronellalacetals mit der 1 Atom Sauerstoff entsprechenden Menge Chromsäure, ist in der Fraction 135—145° bei 10 mm Druck enthalten und lässt sich aus derselben durch einmaliges Destilliren rein darstellen. Der Aldehyd siedet dann bei 138—140° unter 10 mm Druck; er bildet ein dickes, farbloses Oel von angenehmem, aldehydischem Geruch. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar; Fehling'sche Lösung reducirt es stark, fuchsinschweflige Säure röthet es sofort, durch Mineralsäuren und Alkalien wird es polymerisirt, resp. verharzt.

0.2089 g Sbst.: 0.4932 g CO_2. 0.1831 g H_2O. — 0.2508 g Sbst.: 0.5897 g CO_2, 0.2219 g H_2O. — 0.1646 g Sbst. 0.3856 g CO_2, 0.1444 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_3$. Ber. C 64.51, H 9.68.

Gef. » 64.39, 64.13, 64.09, » 9.74, 9.83, 9.75.

Phenylhydrazon und *p*-Bromphenylhydrazon des Aldehydes entstehen in essigsaurer Lösung sofort als dicke Oele, die ebenso wie das Semicarbazon nicht zum Krystallisiren zu bringen waren.

Wir halten es nicht für ausgeschlossen, dass die natürlichen olefinischen Terpene, welche mit dem Citronellal in nahem Zusammenhang stehen, wie Methylheptenon, Citral, Linalool, in analoger Weise constituirt sind:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!>\!C.CH_2.CH_2.CH.CO.CH_3,$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!>\!C.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}:CH.CHO,$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!>\!C.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}}.CH:CH_2.$$

Da jedoch Unregelmässigkeiten auftreten können, zögern wir vorläufig, bis genaue Untersuchungen darüber angestellt sind, unsere beim Citronellal gemachten Befunde auf diese Verbindungen zu verallgemeinern.

Hrn. Dr. W. Haarmann, der die vorliegende Untersuchung controllirte und ergänzte, danken wir herzlichst.

455. C. Harries: Ueber das Verhalten des Kautschuks gegen salpetrige Säure.

[Eingegangen am 14. August 1901.]

(Vorläufige Mittheilung.)

Es ist eine dem Chemiker bekannte Erscheinung, dass Kautschuk-Stopfen und -Schläuche besonders durch unreine salpetrige Säuredämpfe stark angegriffen werden. Ueber die dabei entstehende, gelbe, amorphe Verbindung finden sich indess in der Literatur keine näheren Angaben, auch C. O. Weber erwähnt sie nicht in seiner umfangreichen Abhandlung »über die Natur des Kautschuks«[1]). Ich habe nun gefunden, dass diese gelbe, durch Einwirkung von roher salpetriger Säure auf Kautschuk entstehende Masse ein stickstoffhaltiges Derivat des Kautschuks von saurer Natur ist. Um dies Präparat zu gewinnen, löste ich zunächst Kautschuk (aus Westafrika) in Ligroïn und behandelte die Ligroïnlösung mit einem kräftigen Strom von salpetriger Säure, entwickelt aus Arsenik und Salpetersäure. Zuerst scheiden sich colloidale Massen aus, die nach einiger Zeit zu einem schönen, goldgelben, blättrigen Product erstarren, welches sich leicht abfiltriren lässt. Dieser Körper hat die angenehme Eigenschaft, in Essigester leicht löslich zu sein und sich durch Aether daraus körnig fällen zu lassen. Er sintert bei 95—100° und zersetzt sich allmälich bei 135° unter starkem Schäumen. Durch verdünnte Alkalien wird er leicht aufgenommen und daraus durch Säure anscheinend unverändert wieder abgeschieden.

Eine Reihe von Analysen, welche mit diesem Product angestellt wurden, zeigten, dass es nicht die einfache Formel $C_{10}H_{16}N_2O_3$ eines Kautschuknitrosits besitzt, denn es wurden im Durchschnitt folgende Werthe gefunden:

C 44.5. H 5.9, N 13,3,

während sich

» 56.6, » 7.6, » 13.2

für die Nitrositformel berechnen lassen.

[1]) Diese Berichte 33, 779 [1900].

Aus den gefundenen Werthen lässt sich ungefähr die empirische Formel $C_{40}H_{62}N_{10}O_{24}$ aufstellen; es würde dies darauf hindeuten, dass in dem Product eher ein Polynitrosat als ein Polynitrosit vorliegt.

Molekulargewichtsbestimmungen nach der Landsberger'schen Siedepunktmethode mit Essigsäuremethylester ergaben von 1713—1143 schwankende Werthe, während sich für die Formel $C_{40}H_{62}N_{10}O_{24}$ 1066 berechnet. Ich will noch bemerken, dass ich später fand, dass es nicht nöthig ist, den Kautschuk in Lösung zu bringen, um ihn mit der salpetrigen Säure zu behandeln. Man erhält dasselbe, in Essigsäureester leicht lösliche Product, wenn man Kautschuk, den man durch 24-stündiges Stehen in Ligroïn aufquellen liess, mit salpetriger Säure unter energischem Durchkneten so lange behandelt, bis eine abfiltrirte Probe sich fast ganz in Essigester und verdünnten Alkalien löst. Die Gewichtszunahme des Kautschuks bei dieser Behandlung beträgt bedeutend mehr, als einer einfachen Addition von 1 Mol. N_2O_3 an $C_{10}H_{16}$ entspricht. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Kautschuk einen oxydativen Zerfall des Moleküls herbeiführt. Ich werde später eingehendere Mittheilungen folgen lassen, wenn ich dies Gebiet erst umfassender durchgearbeitet habe.

Hrn. Dr. Friedrich Kaiser danke ich für seine Unterstützung.

456. Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux: Einwirkung der Salpetersäure auf *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfamid; Nitrirung von *p*-Toluolsulfochlorid.

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Das Nitrotoluolsulfamid, $C_6H_3(CH_3)(NO_2).SO_2.NH_2$-1.2.4, ist verschiedentlich[1]) durch Behandlung des entsprechenden Nitrosulfochlorids mit Ammoniak dargestellt worden. Das Chlorid seinerseits wurde aus der *o*-Nitro-*p*-toluolsulfonsäure gewonnen. Diese war entweder durch Einwirkung von Schwefelsäure auf *o*-Nitrotoluol oder von Salpetersäure auf *p*-Toluolsulfonsäure erhalten worden.

Wir selbst haben es erhalten, indem wir wässriges Ammoniak auf Nitrotoluolsulfochlorid einwirken liessen, welches durch directe Nitrirung des *p*-Toluolsulfochlorids bereitet war.

Zu diesem Zweck haben wir 10 g *p*-Toluolsulfochlorid mit einem Gemenge von 20 g Salpetersäure (rauchend, D = 1.518) und 30 g concentrirter Schwefelsäure vermischt, wobei eine Temperaturerhöhung

[1]) Otto und Grüber, Ann. d. Chem. 145, 23; Anna Wolkow, Bull. 13, 288 [1870].

zu vermeiden ist. Nachdem wir dieses Gemenge 12 Stdn. lang hatten absitzen lassen, fanden wir im Scheidetrichter zwei Schichten, von denen die eine aus einem Oel, die andere aus der Säureflüssigkeit bestand. Neutralisirt man das Oel in der Kälte mit Natriumcarbonat, so erstarrt es zu einem gelblichen Product, das nicht umkrystallisirt werden konnte, aber ziemlich genau bei 36° schmolz.

Dieser Körper ist als identisch mit dem *o*-Nitro-*p*-toluolsulfochlorid erkannt worden, das bisher immer als Oel beschrieben war; er bildet in der That bei Einwirkung von wässrigem Ammoniak in der Wärme *o*-Nitro-*p*-sulfamid, $C_6H_3(CH_3).(NO_2).SO_2.NH_2$, vom Schmp. 144°; dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem von Anna Wolkow angegebenen überein, während 128° von Otto und Grüber irrthümlich angegeben ist.

0.1952 g Sbst.: 0.2794 g CO_2, 0.0702 g H_2O. — 0.1604 g Sbst.: 18.6 ccm N (16°, 733 mm).

$C_7H_8O_4N_2S$. Ber. C 38.89, H 3.70, N 12.96.
Gef. » 39.04, » 3.99, » 13.03.

Dieses Nitrosulfamid hat nun bei der Reduction *o*-Amido-*p*-toluolsulfamid geliefert, welches aus kochendem Wasser in voluminösen Säulen vom Schmp. 176° krystallisirt und schon von Paysan[1]) dargestellt worden ist. Bei der Einwirkung von *p*-Toluidin haben wir *o*-Nitro-*p*-sulfotoluid erhalten (Schmp. 132°), welches schon von Anna Wolkow beschrieben ist.

Das Toluol-*o*-nitro-*p*-sulfochlorid endlich hat bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure *o*-Toluidin-*p*-sulfonsäure ergeben, die wir in Form ihres Benzoylderivates, $C_6H_3(CH_3)(NH.C_7H_5O).SO_3H$ isolirt haben, das in langen, durchsichtigen Blättchen vom Schmp. 203° krystallisirt.

Wenn man Toluolnitrosulfamid gut getrocknet in kleinen Mengen in rauchende Salpetersäure (D = 1.518) unter Abkühlung mit Wasser schüttet, so bemerkt man die Entwickelung eines Gases, das die Verbrennung unterhält und wahrscheinlich aus einem Gemenge von Stickstoffoxydul und Sauerstoff besteht. Verdampft man nach beendigter Reaction die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, so hinterbleibt ein Rückstand, der, aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisirt, mehrere Nitroderivate enthält.

Durch Behandlung dieses Rückstandes einerseits mit wässrigem Ammoniak, andererseits mit Anilin haben wir zwei gut krystallisirende Substanzen isolirt, von denen die eine bei 225°, die andere bei 221° schmilzt.

Die Analyse hat gezeigt, dass es Ammonium- und Anilin-Salze der *o*-Nitro-*p*-toluolsulfosäure sind.

[1]) Ann. d. Chem. 221, 210.

0.1681 g Sbst.: 18.6 ccm N (13°, 730 mm).

$C_7H_{10}O_5N_2S$. Ber. N 11.97. Gef. N 12.56.

0.2114 g Sbst.: 0.3941 g CO_2, 0.0931 g H_2O. — 0.1664 g Sbst.: 14.2 ccm N (17°, 731 mm).

$C_{13}H_{14}O_5N_2S$. Ber. C 50.35, H 4.52, N 9.03.
Gef. » 50.84, » 4.89, » 9.52.

Das **Ammonium-nitrotoluolsulfonat**, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)SO_3.NH_4$, kann aus kochendem Wasser, Ammoniak oder Alkohol umkrystallisirt werden, aus denen es sich in Form von farblosen Nadeln abscheidet; es ist unlöslich in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Das **Anilin-nitrotoluolsulfonat**, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)SO_3H.C_6H_5.NH_2$, ist leicht löslich in Wasser, es krystallisirt daraus, ebenso wie aus Alkohol, in schönen, fast farblosen Nadeln. Es ist fast unlöslich in Aether, der es aus der alkoholischen Lösung krystallinisch ausfällt.

Es ist wahrscheinlich, dass durch Einwirkung von Salpetersäure auf Nitrosulfamid Ammoniummononitrotoluolsulfonat entstanden ist, nach der Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NO_2\\SO_2.NH_2\end{cases} + 2\,HNO_3 = C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NO_2\\SO_3.NH_4\end{cases} + N_2O + 2O_2.$$

Wir haben aus der Mutterlauge des Ammoniakderivates ein anderes Product mit dem Schmp. 290° gewonnen, das bei der Analyse dieselben Zahlen gegeben hat wie das Ammoniumnitrotoluolsulfonat vom Schmp. 225° und ein Isomeres des Letzteren zu sein scheint. Man muss in diesem Fall annehmen, dass eine Platzveränderung der NO_2-Gruppe stattgefunden hat.

0.1620 g Sbst.: 17.8 ccm N (17°, 738 mm).

$C_7H_{10}O_5N_2S$. Ber. N 11.97. Gef. N 12.37.

Als wir das durch Einwirkung von Salpetersäure auf Nitrotoluolsulfamid erhaltene Product unvollständig eindampften, haben wir eine weisse, krystallinische Substanz erhalten, die nach der Reinigung analysirt wurde.

Nach den gefundenen Zahlen ist es als **Ammoniumdinitrotoluolsulfonat** zu betrachten

$$C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2SO_3.NH_4.$$

0.1794 g Sbst.: 0.1986 g CO_2, 0.0584 g H_2O.

$C_7H_9O_7N_3S$. Ber. C 30.11, H 3.23.
Gef. » 30.19, » 3.62.

Dieses Salz schmilzt nicht bis 300°.

Die rauchende Salpetersäure hat also unter den Bedingungen, wie wir sie verwendet haben, das Nitrotoluolsulfamid in zwei isomere

Mononitrotoluolsulfonsäuren und eine Dinitrotoluolsulfonsäure verwandelt.

Wir haben zuletzt einen Versuch unter Ausschluss von Erwärmung angestellt. Zu diesem Zweck haben wir, anstatt das Reactionsproduct von Salpetersäure auf das Nitrosulfamid einzudampfen, es unter Abkühlung mit Ammoniumcarbonat neutralisirt. Auf diese Weise haben wir nach der Reinigung zwei Substanzen von den Schmelzpunkten 225° und 290° erhalten, die den Ammoniumtoluolmononitrosulfonaten entsprechen, die wir oben beschrieben haben. Wir haben in diesem Falle die Bildung eines Dinitroderivates nicht beobachtet.

Nitrirung des Toluol-*p*-sulfochlorids.

Wenn man Toluol-*p*-sulfochlorid mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure nitrirt, erhält man, und zwar mit sehr guter Ausbeute (95 pCt. der Theorie), Toluoldinitrosulfonsäure, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)(NO_2)HSO_3$-1.2.6.4, die bereits von Schwanert[1]) und von Marckwald[2]) beschrieben worden ist, welche sie aus dem Toluol mittels Schwefelsäure und Salpetersäure gewonnen haben.

Die Säure, die wir unter den weiter unten genannten Bedingungen erhalten haben, ist identificirt worden durch die Krystallform und die Analyse des Baryumsalzes, welches, wie Schwanert angegeben hat, mit 4 aq krystallisirt.

0.3424 g Sbst.: 0.1086 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{10}O_{14}N_4S_2Ba + 4aq$. Ber. Ba 18.74. Gef. Ba 18.65.

Die fragliche Säure hat uns durch theilweise Reduction Nitroamidotoluolsulfonsäure, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)(NH_2)SO_3H$-1.2.6.4, geliefert, welche alle die von Marckwald angegebenen Eigenschaften besitzt.

Die Darstellungsweise der Toluoldinitrosulfonsäure, die in Anbetracht der Ausbeute vortheilhafter ist als die von den oben genannten Autoren angegebene, besteht darin, dass man 25 g gepulvertes Toluol-*p*-sulfochlorid in kleinen Portionen in ein Gemenge von 50 g rauchender Salpetersäure (D = 1.518) und 75 g concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmung auf dem Wasserbade schüttet. Nach ein- bis zweistündigem Erhitzen überlässt man das Reactionsproduct sich selbst 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur. Unter diesen Bedingungen scheidet sich die Dinitrotoluolsulfosäure als weisser krystallinischer Körper ab. Nach der Filtration über Glaswolle scheidet die an der Luft stehen gelassene Mutterlauge beim Eindampfen noch eine Quantität der fraglichen Säure ab. Man erhält so ein sehr reines Product, aus dem man die kleinen Säuremengen, die es noch enthalten

[1]) Ann. d. Chem. 186, 342. [2]) Ann. d. Chem. 274, 349.

kann, durch Abpressen auf Thon und Trocknen auf dem Wasserbade oder durch vollständige Reinigung mittels des Barymsalzes entfernen kann.

Die Dinitrotoluolsulfosäure kann auch auf andere, zweifellos ökonomischere Weise bereitet werden, indem man nämlich in eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von Toluol-*p*-sulfochlorid in concentrirter Schwefelsäure allmählich Natriumnitrat einträgt. Wir haben indessen die Versuche mit dieser Methode noch nicht lange genug fortgesetzt, um die Ergebnisse mittheilen zu können.

457. Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux: Ueber einige Derivate des Toluol-*p*-sulfochlorids und des *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfochlorids.

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Bei Gelegenheit der Untersuchungen, die wir in Gemeinschaft mit Dr. Saulmann über das Toluol-*p*-sulfochlorid und das *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfochlorid angestellt haben, haben wir einige Derivate dieser Körper dargestellt, welche, soweit wir wissen, noch nicht beschrieben worden sind. Diese Derivate, deren Darstellungsweise und Eigenschaften wir kurz mittheilen, sind die folgenden:

I. Derivate der Phenole.

Toluol-*p*-sulfonsäure-*p*-nitrophenylester, $C_6H_4(CH_3).SO_2.\underset{(1)}{O}.\underset{(4)}{C_6H_4}.NO_2$.

Eine concentrirte, ätherische Lösung von 11.4 g Toluolsulfochlorid wird in einer Lösung von 9 g *p*-Nitrophenol in 120 ccm Wasser und 50 ccm Natriumcarbonat ($^1/_{10}$-norm.) gegossen und das Gemenge auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reactionsproduct wird filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die farblosen Krystalle zeigen den Schmp. 98°.

0.1864 g Sbst.: 8.4 ccm N (23°, 731 mm).

$C_{13}H_{11}O_5NS$. Ber. N 4.78. Gef. N 4.88.

Der Toluol-*p*-sulfonsäure-*p*-nitrophenylester ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Durch concentrirte Salzsäure wird er nicht angegriffen, dagegen beim Kochen mit Natronlauge etwas verseift. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure erhält man nach Entfernung des Zinns ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat. Dieses bildet bei der Diazo-

tirung und Copulation mit Naphtolsulfonsäure-1.4 einen rothen Farbstoff, der Wolle gut färbt und ziemlich seifenbeständig ist.

o-Nitrotoluol-*p*-sulfonsäure-*p*-nitrophenylester,

$$C_6H_3(CH_3).(NO_2).SO_2.O.C_6H_4.NO_2.$$
$$\qquad\qquad\quad (1)\qquad\quad (4)$$

Dieser Körper wird auf entsprechende Weise wie der vorhergehende erhalten[1]). Er krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmp. 113—114°.

0.1646 g Sbst.: 12.8 ccm N (20°, 732 mm).

$C_{13}H_{10}O_7N_2S$. Ber. N 8.28. Gef. N 8.56.

Der *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfonsäure-*p*-nitrophenylester ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, löslich in Aether und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Beim Erwärmen mit Natronlauge tritt eine leichte Zersetzung ein; durch concentrirte Salzsäure wird er nicht angegriffen. Bei der Reduction, Diazotirung und Copulation zeigt er dieselben Eigenschaften wie das vorhergehende Derivat.

Toluol-*p*-sulfonsäure-resorcinester,

$$\begin{matrix} C_6H_4(CH_3).SO_2.O \\ C_6H_4(CH_3).SO_2.O \end{matrix}\!\!>\!C_6H_4.$$

Man erhält dieses Derivat, wenn man 1 Mol.-Gew. Resorcin, 2 Mol.-Gew. Toluol-*p*-sulfochlorid in ätherischer Lösung und 1½ Mol.-Gew. Natriumcarbonat mit Wasser auf freiem Feuer ca. 2 Stdn. erhitzt.

Als Reactionsproduct bildet sich eine Schmiere, die nach dem Waschen mit Wasser aus einem Gemenge von Aceton und verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Nach nochmaliger Krystallisation erhält man farblose, lange Säulen vom Schmp. 80—81°. Dieser Ester ist löslich in Aceton und Alkohol, unlöslich in Wasser.

o-Nitrotoluol-*p*-sulfonsäure-resorcinester,

$$\begin{matrix} C_6H_3(CH_3).(NO_2).SO_2.O \\ C_6H_3(CH_3).(NO_2).SO_2.O \end{matrix}\!\!>\!C_6H_4.$$

Man gewinnt diesen Körper auf die gleiche Weise wie den vorigen, indem man das Nitrotoluolsulfochlorid als Ausgangsproduct anwendet.

Es krystallisirt aus Alkohol oder einem Gemenge von Aceton und Alkohol in weissen, schief abgestumpften Säulen vom Schmelzpunkt 136°. Dass beide Hydroxylgruppen des Resorcins reagirt

[1]) Bezügl. der Darstellungsweise des *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfochlorids siehe die vorhergehende Abhandlung.

haben, geht daraus hervor, dass das Derivat in Alkali unlöslich ist, sowie mit Diazobenzol keinen Farbstoff bildet.

Der Nitrotoluolsulfonsäureresorcinester ist löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Essigsäure, schwer löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert er nach Entfernung des Zinns ein Chlorhydrat, welches weisse, in salzsäurehaltigem Wasser lösliche Krystalle bildet. Diazotirt und copulirt mit Naphtolsulfonsäure-(1.4), giebt es einen rothen Farbstoff, der analog dem vorher beschriebenen ist.

o-Nitrotoluol-*p*-sulfonsäure-mononitroresorcinester.

Bei der Nitrirung des vorher beschriebenen Körpers mit rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung, erhält man beim Verdünnen mit Wasser ein Mononitroderivat, das aus Alkohol in Rosetten von farblosen Nadeln, Schmp. 105°, krystallisirt.

0.1424 g Sbst.: 9.8 ccm N (25°, 730 mm).

$C_{20}H_{15}O_{12}N_3S_2$. Ber. N 7.59. Gef. N 7.36.

Dieser Nitrokörper ist leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, Benzol und Essigsäure, schwer löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Toluol-*p*-sulfonsäure-guajacolester,
$C_6H_4(CH_3).SO_2.O.C_6H_4.OCH_3$.

Man bereitet diesen Körper, indem man ungefähr 2 Stdn. lang in einem Rundkolben 2.5 g kryst. Guajacol mit 4 g Toluol-*p*-Sulfochlorid, 32 ccm 4-procentiger Natronlauge und Wasser auf freiem Feuer erhitzt.

Das Reactionsproduct wird zur Entfernung von unverändertem Guajacol mit Wasserdampf destillirt. Es hinterlässt als Rückstand ein Oel, das beim Abkühlen erstarrt. Bei zweimaligem Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Wasser (1 Th.) und Alkohol (3 Th.) erhält man grosse Krystalle, die bei 85° schmelzen.

0.2048 g Sbst.: 0.4546 g CO_2, 0.0940 g H_2O.

$C_{14}H_{14}O_4S$. Ber. C 60.43, H 5.04.
Gef. » 60.54, » 5.10.

Dieses Derivat ist leicht löslich in heissem Alkohol, ebenso in Aether, Benzol, Aceton und Essigsäure. Es ist schwer löslich in Ligroïn, aus dem es in Nadeln krystallisirt, und unlöslich in Wasser. Es wird beim Erwärmen mit alkoholischem Kali oder concentrirter Salzsäure verseift, widersteht aber der Einwirkung von verdünnter, wässriger Natronlauge und verdünnter Salzsäure.

Toluol-*p*-sulfonsäure-nitroguajacolester, $C_6H_4(CH_3).SO_2.O.C_6H_3(OCH_3).NO_2$.

Man bereitet diesen Körper, indem man kleine Portionen von Toluol-*p*-sulfonsäure-guajacolester in rauchender Salpetersäure (D = 1.518) unter Kühlung mit Eis einträgt. Die Lösung wird mit kaltem Wasser gefällt, der Niederschlag gewaschen und aus Aether oder einem Gemenge von Aceton und verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Da das Product aber nur schwierig rein zu erhalten ist, so ist die folgende Darstellung vorzuziehen. Man erwärmt Toluol-*p*-sulfonsäure-guajacolester mit 2 Theilen rauchender Salpetersäure (D = 1.518) und 10 Theilen Eisessig auf dem Wasserbade, fällt mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol.

Man erhält so das Nitrirungsproduct in weissen, schief abgestumpften Säulen vom Schmp. 145°.

0.2600 g Sbst.: 10.6 ccm N (19°, 733 mm).

$C_{14}H_{13}O_6NS$. Ber. N 4.33. Gef. N 4.52.

Der Toluol-*p*-sulfonsäure-nitroguajacolester ist löslich in Aceton und Alkohol, unlöslich in Wasser. Bei der Verseifung mit kalter, concentrirter Schwefelsäure erhielt man

Nitroguajacol, $C_6H_3(OH).(OCH_3).NO_2$ (1.2.4),

das durch seine Eigenschaften und durch seinen Schmelzpunkt identificirt wurde.

Toluol-*p*-sulfonsäure-β-naphtylester, $C_6H_4(CH_3).SO_2.O.C_{10}H_7$ (β).

Dieses Derivat wird erhalten, indem man 4 g Toluol-*p*-sulfochlorid und 3 g β-Naphtol im Oelbade 5 Stunden auf 140° erhitzt oder besser, indem man auf freiem Feuer während ca. ¾ Stunden 4.4 g β-Naphtol mit 35 ccm 4-proc. Natronlauge, 5.7 g Toluol-*p*-sulfochlorid und 30 ccm Wasser erhitzt.

Das Reactionsproduct wird in der Kälte abfiltrirt, mit verdünnter Natronlauge gewaschen und in Alkohol oder in einem Gemenge von Benzol (1 Th.) und Ligroïn (3—5 Th.) krystallisirt. Es schmilzt bei 125°.

0.1815 g Sbst.: 0.4594 g CO_2, 0.0790 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O_3S$. Ber. C 68.46, H 4.70.
Gef. » 69.03, » 4.84.

Es ist löslich in Ligroïn und heissem Alkohol, woraus es in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt. Es ist ferner löslich in Aether, Chloroform, Aceton und Essigsäure, aber unlöslich in Wasser,

Es wird durch alkoholisches Kali ziemlich leicht verseift, wiedersteht aber der Einwirkung von wässriger und verdünnter Natronlauge ebenso wie von Salzsäure bei Wasserbadtemperatur.

Ditoluol-*p*-sulfonsäure-2.7-dioxynaphtalinester,

$$C_6H_4(CH_3).SO_2.\overset{(2)}{O}>C_{10}H_6.$$
$$C_6H_4(CH_3).SO_2.\underset{(7)}{O}$$

Dieser Ester wird auf dieselbe Weise wie der vorhergenannte Körper aus dem 2.7-Dioxynaphtalin bereitet. Er krystallisirt ziemlich schwierig aus Essigester oder Tetrachlorkohlenstoff und ist wenig löslich in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigester. Sein Schmelzpunkt ist 150°. Obwohl nicht analysirt, entspricht der Körper doch wahrscheinlich der oben angegebenen Formel, denn er ist vollständig unlöslich in den Alkalien und giebt keine Färbung mit Diazokörpern.

II. Aminderivate.

Toluol-*p*-sulfonanilid, $C_6H_4(CH_3).SO_2.NH.C_6H_5$.

Wir haben diese schon beschriebene Substanz dargestellt, in der Absicht, ihr Nitrirungsproduct zu untersuchen. Eine concentrirte, ätherische Lösung des Toluol-*p*-sulfochlorids wurde in eine wässrige Lösung von Anilinchlorhydrat (1 Mol.) hineingegossen und dann die Mischung mit einer wässrigen Sodalösung ($1^1/_2$ Mol.) umgeschüttelt, bis das Reactionsproduct sich im festen Zustande absetzte. Nach einer Krystallisation aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn wurde der Körper nach und nach in 4 Theile kalte, rauchende Salpetersäure (D = 1.518) gegossen und die so gewonnene Flüssigkeit mit Wasser versetzt. Der unter diesen Bedingungen gebildete Niederschlag wurde darauf filtrirt, gewaschen und getrocknet. Aus einer Mischung von Aceton und Alkohol umkrystallisirt, lieferte er farblose Krystalle, welche bei 219° schmolzen. Diese Verbindung ist als das

Toluolsulfon-dinitranilid, $C_6H_4(CH_3).SO_2.NH.C_6H_3\overset{2.4}{(NO_2)_2}$,

zu betrachten.

In der That verseift sie sich unter dem Einfluss der concentrirten Schwefelsäure bei 50—60°, indem sie sich in das 1.2.4-Dinitranilin verwandelt, welches durch seinen Schmelzpunkt und seine Eigenschaften charakterisirt worden ist.

Toluol-2-nitro-4-sulfonanilid,
$C_6H_3(CH)_3.(NO_2).SO_2.NH.C_6H_5$.

Man stellt diese Verbindung dar auf die gleiche Weise wie im vorigen Falle, indem man als Ausgangsproduct *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfo-

chlorid anwendet. Das Reactionsproduct wird mit Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es schmilzt bei 109°.

0.2384 g Sbst.: 20.4 ccm N (20°, 736 mm).

$C_{13}H_{12}O_4N_2S$. Ber. N 9.59. Gef. N 9.47.

Dieses Derivat ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, Essigsäure und Essigester, sehr wenig löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Es wird erst bei starkem Eindampfen mit concentrirter Salzsäure verseift.

2-Nitrotoluol-4-sulfon-2.4-dinitranilid,
$C_6H_3(CH_3).(NO_2).SO_2.NH.C_6H_3(NO_2)_2$.

Man erhält diesen Körper, wenn man 2-Nitrotoluol-4-sulfonanilid in Salpetersäure (D = 1.518) in kleinen Portionen einträgt, wobei man mit Wasser kühlt. Man kann auch mit verdünnter Salpetersäure (D = 1.34) nitriren; in diesem Falle aber muss man auf dem Wasserbade erwärmen. Hat man keinen zu grossen Ueberschuss von Salpetersäure angewendet, so scheidet sich das Product als gelber Niederschlag ab, während es anderenfalls gelöst bleibt. Man giesst in Wasser, wobei der Rest des Reactionsproductes ausgefällt wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Aceton und Alkohol erhält man farblose, feine Nadeln vom Schmp. 214°.

0.1892 g Sbst.: 26 ccm N (21°, 734 mm). — 0.1376 g Sbst.: 19.3 ccm N (23°, 735 mm).

$C_{13}H_{10}O_8N_4S$. Ber. N 14.66. Gef. N 15.21, 15.27.

Dieses Derivat ist löslich in Aceton, Chloroform und Essigsäure, schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Aether und Ligroïn; es löst sich etwas in heissem Wasser.

Erhitzt man den Körper einige Zeit mit Kalilauge, so erhält man das Kaliumsalz, das in schönen, gelben Täfelchen aus Wasser krystallisirt.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird das Nitrotoluolsulfon-dinitranilid nicht angegriffen. Dagegen gelang es, nach mehrstündigem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf freiem Feuer oder nach Stehenlassen mit concentrirter Schwefelsäure, als Spaltungsproduct das 1.2.4-Dinitranilin zu isoliren, womit die Stellung der Nitrogruppen aufgeklärt ist.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure erhält man nach Entfernung des Zinns ein Chlorhydrat, das sich bei der Diazotirung zersetzt.

Toluol-2-nitro-4-sulfon-phenylhydrazid,
$C_6H_3(CH_3).(NO_2).SO_2.NH.NH.C_6H_5$.

Eine ätherische Lösung von 1 Mol.-Gew. *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfochlorid wird mit einer ätherischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin bei

gewöhnlicher Temperatur vermischt. Es erfolgt sofort eine energische Reaction, wobei in Folge der Temperaturerhöhung ein grosser Theil des Aethers abdestillirt. Das Reactionsproduct wird nach Entfernung des Aethers mit Salzsäure behandelt, filtrirt, gewaschen und aus Aceton oder besser aus Alkohol umkrystallisirt. Es ist ziemlich löslich in Aceton und Chloroform, etwas weniger in Alkohol und Benzol, wenig löslich in Aceton, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Es schmilzt bei 157—158° unter Zersetzung.

0.1862 g Sbst.: 0.3432 g CO_2, 0.0766 g H_2O.

$C_{13}H_{13}O_4N_3S$. Ber. C 50.81, H 4.23.
Gef. » 50.27, » 4.56.

Mit Zinn und Salzsäure reducirt, bildet es ein Amidoderivat, das bei der Diazotirung und Copulation mit 1.4-Naphtolsulfonsäure einen rothen Farbstoff liefert, der analoge Eigenschaften wie die vorhergenannten Derivate besitzt.

Toluol-*p*-sulfon-*p*-phenetidid,

$$C_6H_4(CH_3).SO_2.\overset{(1)}{N}H.C_6H_4.O\overset{(4)}{C_2}H_5.$$

Man schüttelt die berechnete Mengen von Toluol-*p*-sulfochlorid und *p*-Phenetidin mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge in der Kälte. Auf Zusatz von Salzsäure fällt das Reactionsproduct als weisser, amorpher Niederschlag aus, der aus verdünntem Alkohol (3 Theile Alkohol, 1 Theil Wasser) in langen Nadeln krystallisirt. Schmp. 106—107°.

0.1418 g Sbst.: 6.8 ccm N (19°, 723 mm).

$C_{15}H_{17}O_3NS$. Ber. N 4.81. Gef. N 5.01.

Dieses Derivat ist leicht löslich in heissem Alkohol, in Chloroform, Aceton, Aether und Essigsäure, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Es wird beim Erwärmen durch verdünnte Natronlauge oder Salzsäure nicht verseift, wohl aber durch concentrirte Salzsäure.

Di-*o*-nitrotoluol-*p*-sulfon-*m*-phenylen-diamid.

$$\begin{matrix} C_6H_3(CH_3).(NO_2).SO_2.\overset{(1)}{H}N \\ C_6H_3(CH_3).(NO_2).SO_2.\underset{(3)}{H}N \end{matrix}\!\!>C_6H_4.$$

Man erhält diese Substanz, wenn man zu einer Lösung von *m*-Phenylendiaminchlorhydrat in Natriumcarbonat eine ätherische Lösung von *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfochlorid hinzufügt (1 Mol.-Gew. Diamin, 2 Mol.-Gew. Sulfochlorid). Nach lebhaftem Umschütteln bildet sich ein Oel, das bald erstarrt. Das Product krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rhombischen Krystallen, die oberhalb 300° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich löslich in heissem Benzol,

aus dem es beim Erkalten auskrystallisirt, wenig löslich in Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

Es bildet bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure nach der Entfernung des Zinns ein Chlorhydrat, das aus Wasser in farblosen Prismen krystallisirt.

0.1968 g Sbst.: 0.0262 g Cl.

$C_{20}H_{24}N_4S_2O_4Cl_2$. Ber. Cl 13.68. Gef. Cl 13.31.

Dieses Chlorhydrat ist wenig löslich in kaltem Wasser, löst sich aber leicht beim Erwärmen in Gegenwart von etwas Salzsäure.

Diazotirt und copulirt mit β-Naphtol, Naphtolsulfonsäure-1.4 u.s.w., liefert es wenig lösliche rothe Farbstoffe, die Wolle im Säurebad färben. Diese Farbstoffe zeigen im Allgemeinen die Eigenschaften der Derivate primärer Amine.

Di-toluol-*p*-sulfon-*p*-phenylendiamid.

$$C_6H_4(CH_3).SO_2.\overset{(1)}{H}N\!\!>\!\!C_6H_4.$$
$$C_6H_4(CH_3).SO_2.HN\!\!-\!\!\overset{(1)}{}$$

Wenn man auf dem Wasserbade während ca. 1½ Stunden 1 Mol.-Gew. *p*-Phenylendiaminchlorhydrat, 2 Mol.-Gew. Natriumacetat und 1 Mol.-Gew. Toluol-*p*-sulfochlorid erwärmt, so bildet sich das obengenannte Derivat. Die beiden Amidogruppen des *p*-Phenylendiamins haben reagirt, und die Hälfte des Diamins ist in der Lösung unverändert geblieben. In Folge dessen muss man 2 Mol.-Gew. Toluol-*p*-sulfochlorid auf 1 Mol.-Gew. Diamin einwirken lassen. Das Reactionsproduct scheidet sich zum grössten Theil in Krystallen ab, der Rest ist durch Wasser aus der Lösung fällbar. Er wird aus Aceton umkrystallisirt. Schmp. oberhalb 250°.

0.1944 g Sbst.: 12.6 ccm N (17°, 727 mm).

$C_{20}H_{20}O_4N_2S_2$. Ber. N 6.73. Gef. N 7.19.

Dieses Derivat ist löslich in Aceton, Essigester und Essigsäure, wenig löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroïn. Es wird bei Wasserbadtemperatur weder von concentrirter Salzsäure, noch von wässriger Natronlauge oder alkoholischem Kali verseift und widersteht auch der Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf freiem Feuer.

Toluol-2-nitro-4-sulfon-α-naphtylamid.

$C_6H_3(CH_3).(NO_2).SO_2.NH.C_{10}H_7(\alpha)$.

Um diesen Körper zu erhalten, schmilzt man auf dem Wasserbade 2.9 g α-Naphtylamin mit 2.4 g *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfochlorid. Das Reactionsproduct erstarrt fast augenblicklich; man erhitzt dann noch ¼ Stunde auf 100° und nimmt die zerriebene Substanz mit kochendem Benzol auf, welches beim Erkalten grau-braune Krystalle ab-

scheidet. Nach nochmaligem Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle erhält man völlig farblose Krystalle vom Schmp. 157°.

0.2028 g Sbst.: 15.4 ccm N (17°, 729 mm).

$C_{17}H_{14}O_4N_2S$. Ber. N 8.19. Gef. N 8.45.

Das Toluol-*o*-nitro-*p*-sulfon-*α*-naphtylamid ist löslich in Aether, Alkohol und Benzol, leicht löslich in Aceton und Chloroform, fast unlöslich in kochendem Wasser und Ligroïn. Es liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure ein Amidoderivat, dessen schwerlösliches und gut krystallisirendes Chlorhydrat analysirt wurde.

0.2028 g Sbst.: 0.0200 g Cl.

$C_{17}H_{17}O_2N_2SCl$. Ber. Cl 10.19. Gef. Cl 9.86.

Das Amidoderivat liefert bei der Diazotirung und Copulation mit Naphtolsulfonsäure-1.4 einen rothen Farbstoff, der anscheinend dieselben Eigenschaften zeigt wie die aus primären sulfonirten Aminen gewonnenen Farbstoffe.

Toluol-2-nitro-4-sulfon-*β*-naphtylamid.

$C_6H_3(CH_3).(NO_2).SO_2.NH.C_{10}H_7(\beta)$.

Wendet man statt des *α*-Naphtylamins das entsprechende *β*-Derivat an, so erhält man unter den oben angegebenen Bedingungen ein Condensationsproduct, das nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmp. 161° zeigt.

Dieser mit dem vorgenannten isomere Körper wurde nicht analysirt.

Er besitzt ungefähr die gleiche Löslichkeit wie das *α*-Derivat, ausgenommen in Aether, in welchem er anscheinend schwieriger löslich ist.

Auch das bei der Reduction erhaltene Amidoderivat zeigt ungefähr dieselben Eigenschaften wie das obengenannte *α*-Derivat.

---

458. A. Heffter: Ueber Cacteenalkaloïde.

(IV. Mittheilung[1].)

[Aus dem Institut für medicinische Chemie und Pharmakologie zu Bern.]

(Eingegangen am 14. August 1901.)

In der von den Indianerstämmen Nordmexikos und des Südens der Vereinigten Staaten seit Jahrhunderten bei religiösen Ceremonien zu Berauschungszwecken verwendeten Cactee Echinocactus Lewinii Schumann (Anhalonium Lewinii Hennings), die als Handelsdroge mit Mescal Button bezeichnet wird, sind bisher vier Alkaloïde: Mezcalin, Anhalonidin, Anhalonin und Lophophorin

[1]) Vgl. diese Berichte 27, 2975 [1894]; 29, 216 [1896]; 31, 1193 [1898].

nachgewiesen worden. Vor drei Jahren habe ich an anderer Stelle [1]) die Vermuthung ausgesprochen, dass neben den genannten mindestens noch ein Alkaloïd in der Pflanze enthalten sein müsse. Inzwischen hat Kauder[2]) im Laboratorium von E. Merck zwei weitere Basen aus der Droge isolirt, das Anhalamin und das von mir bereits in Anhalonium Williamsi aufgefundene Pellotin.

Gelegentlich einer neuerlichen Verarbeitung der Droge zum Zwecke der Gewinnung grösserer Mengen Mezcalins habe ich die Angaben Kauder's nachgeprüft und kann sie bestätigen und vervollständigen. Pellotin konnte ich sowohl aus der jetzt verarbeiteten Droge, als auch aus den von früheren Verarbeitungen herrührenden Rückständen isoliren. Damit ist aber noch nicht bewiesen, dass das Pellotin zu den Bestandtheilen des Anhalonium Lewinii zu zählen ist. Anhalonium Williamsi, die ausschliesslich Pellotin führende Cactee, ist bekanntlich in morphologischer Hinsicht dem Anhalonium Lewinii so ähnlich, dass beim Einsammeln der Mescal Buttons einige Exemplare des Ersteren sich leicht beimengen und die Anwesenheit des Pellotins bewirken können. Wenn man bedenkt, wie reich an Alkaloïd Anhalonium Williamsi ist — die trockne Pflanze enthält 3.5 pCt. Pellotin —, so sieht man leicht ein, dass relativ wenige Exemplare genügen, um in dem Mescal Buttons einen Gehalt von 2 pro Mille Pellotinchlorhydrat, wie ihn Kauder fand, zu verursachen.

Anhalamin, $C_{11}H_{15}O_3N$.

Das Anhalamin wird nach Kauder erhalten, wenn man das nach dem Auskrystallisiren der Hauptmenge des schwefelsauren Mezcalins verbleibende Gemisch von Sulfaten der in Chloroform löslichen Alkaloïde aus wässriger, mit Ammoniak versetzter Lösung wiederum mit Chloroform ausschüttelt. Das Chloroform durchsetzt sich dabei mit kugeligen, gallertigen Massen, die man abfiltrirt, mit etwas Chloroform wäscht und zwischen Papier abpresst. Bei der zweiten und dritten Ausschüttelung zeigt sich diese Erscheinung nicht mehr. Indessen enthalten auch sie noch kleine Mengen des Anhalamins, die sich nach dem Abdestilliren der Hauptmenge des Lösungsmittels beim Erkalten in gallertiger Form abscheiden und durch Waschen mit wenig kaltem Chloroform von dem anhaftenden Mezcalin und Anhalonidin befreit werden können.

Die Ausbeute an Anhalamin hängt wesentlich davon ab, wie oft das weingeistige Drogenextract mit Chloroform ausgeschüttelt wird. Bei der nicht unbedeutenden Löslichkeit des Anhalamins in Wasser und seiner Schwerlöslichkeit in Chloroform geht es nur schwierig in

[1]) Arch. f. exper. Path. u. Pharmakologie 40, 385 [1898].
[2]) Arch. d. Pharmacie 237, 190 [1899].

das letztere Lösungsmittel über, und auch nach zwölfmaligem Ausschütteln werden noch immer geringe Mengen aufgenommen. Durch Anwendung von warmem Chloroform kann man die Extraction etwas beschleunigen. Auf diesem Wege ist es mir gelungen, aus 1 kg Droge 1.2 g reines Alkaloïd zu erhalten.

Zur Reindarstellung krystallisirt man die aus dem Chloroform abgeschiedene, kaum krystallinische, gelblichweisse Masse wiederholt aus heissem absolutem Alkohol um. Man erhält schliesslich weisse, aus mikroskopischen Nädelchen bestehende Kugeln, die scharf bei 185.5° schmelzen. Sie lösen sich wenig in heissem Chloroform und Benzol, noch schwerer in Petroläther und Aethyläther, dagegen leicht in Aceton und heissem Alkohol. Auch in heissem Wasser ist das Alkaloïd löslich und krystallisirt beim Erkalten in feinen Nädelchen heraus. Kalilauge und Natronlauge lösen es in der Kälte leicht auf, woraus zu schliessen ist, dass das Anhalamin eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthält.

Anhalaminchlorhydrat, $C_{11}H_{15}O_3N.HCl$. Mit Salzsäure bildet Anhalamin ein schön krystallisirendes Salz, das aus Wasser bei langsamer Abscheidung in dünnen, stark glänzenden Blättchen mit 2 Mol. Krystallwasser, aus Alkohol und beim raschen Eindampfen der wässrigen Lösung in feinen, langen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser erhalten wird.

Die Analyse des wasserfreien Chlorhydrats (bei 110° getrocknet) ergab folgende Zahlen:

$C_{11}H_{16}O_3NCl$. Ber. C 53.74, H 6.56, N 5.72, HCl 14.85.
Gef. » 53.37, 53.95, » 6.62, 6.64, » 6.19, » 14.91.

Krystallwasserbestimmung: a) glänzende Blättchen aus Wasser
$C_{11}H_{16}O_3NCl + 2H_2O$. Ber. H_2O 12.85. Gef. H_2O 12.88.

b) Nadeln aus Alkohol.
$C_{11}H_{16}O_3NCl + H_2O$. Ber. H_2O 6.99. Gef. H_2O 6.76.

Beim Versetzen der wässrigen Chlorhydratlösung mit Platinchlorid wird das Chloroplatinat, $(C_{11}H_{15}O_3N)_2H_2PtCl_6$, in flachen gelben Nadeln erhalten, die in kaltem Wasser wenig, leicht in heissem löslich sind.

$C_{22}H_{32}O_6N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 23.53. Gef. Pt 23.77.

Das Golddoppelsalz krystallisirt in gelben Krystalldrusen, die sich durch Reduction sehr rasch dunkelroth färben. Eine Analyse musste aus diesem Grunde unterbleiben.

Anhalaminsulfat, $(C_{11}H_{15}O_3N)_2H_2SO_4$, erhalten durch vorsichtige Neutralisation einer alkoholischen Anhalaminlösung mit Schwefelsäure, bildet farblose Prismen, die sehr leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol löslich sind.

$C_{22}H_{32}O_{10}N_2S$. Ber. H_2SO_4 19.03. Gef. H_2SO_4 19.35.

Die Salze des Anhalamins geben in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, die beim Erwärmen in Grün übergeht und verschwindet[1]). Mit Vitriolöl und einer Spur Salpeter zusammengebracht, geben sie dieselbe Rothbraunfärbung wie die anderen, in der Droge vorkommenden Alkaloïde.

Das Anhalamin ist optisch inactiv. Es enthält zwei Methoxylgruppen.

$C_{11}H_{16}O_3NCl$. Ber. OCH_3 25.26. Gef. OCH_3 25.67.

Das dritte Sauerstoffatom ist, wie die Löslichkeit des Anhalamins in Kalilauge und das Verhalten gegen Eisenchlorid vermuthen lässt, wahrscheinlich in einer Hydroxylgruppe enthalten. Um hierüber Aufschluss zu erhalten, wurde versucht, ein Benzoylderivat darzustellen.

Schüttelt man in Natronlauge gelöstes Anhalamin mit Benzoylchlorid, so scheidet sich ein gelbes Oel ab, das nach gründlichem Waschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser aus Aether in Prismen krystallisirt erhalten wird. Die vom Oel abgegossene alkalische Flüssigkeit wird mit soviel Ammoniumchlorid versetzt, dass sie stark nach Ammoniak riecht. Dabei trübt sie sich milchig und lässt nach längerem Stehen ein gelbes Krystallpulver fallen. Es wird ebenfalls ausgewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Die aus dem Oel erhaltenen Krystalle, die in Natronlauge unlöslich sind, sind der

Benzoylanhalaminbenzoylester, $C_{11}H_{13}O_3N(COC_6H_5)_2$.

Prismen, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Aether, unlöslich in Wasser und Alkalien. Sie schmelzen bei 128—129°. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung keine Blaufärbung.

$C_{25}H_{23}O_5N$. Ber. N 3.36. Gef. N 3.60.

Das zweite, durch Ausfällen mit Ammoniumchlorid erhaltene Benzoylderivat ist

Benzoylanhalamin, $C_{11}H_{14}O_3N.COC_6H_5$.

Glashelle Prismen aus Alkohol, schwer löslich in Aether und kaltem Weingeist, leicht in Chloroform und Natronlauge, unlöslich in Wasser. Schmp. 167.5°. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau.

$C_{18}H_{19}O_4N$. Ber. N 4.47. Gef. N 4.64.

Das Anhalamin vermag, wie aus den obigen Versuchen hervorgeht, zwei Benzoyle zu binden. Hierdurch ist die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe bewiesen. In der Monobenzoylverbindung, in der, wie das Verhalten gegen Eisenchlorid und die Löslichkeit in Natron-

[1]) Die gleiche Reaction geben auch Pellotin und Anhalonidin, nicht aber Mezcalin, Anhalonin, Lophophorin. Die Letzteren enthalten kein Hydroxyl.

lauge zeigt, eine freie Hydroxylgruppe noch vorhanden ist, ist das Benzoyl offenbar an Stelle eines Imidwasserstoffes getreten, woraus sich ergeben würde, dass das Anhalamin als secundäre Base anzusehen ist. Leider verhinderte der Mangel an weiterem Material, das Verhalten gegen Jodmethyl zu studiren. Die Formel des Anhalamins ist somit zu schreiben $C_9H_7(OCH_3)_2(OH)>NH$.

Mezcalin.

Bei näherer Untersuchung hat sich ergeben, dass die über die Eigenschaften des freien Mezcalins gemachten Angaben nicht zutreffend sind. Die Base ist nicht krystallinisch, sondern eine ölige Flüssigkeit, die sehr begierig Kohlensäure anzieht und sehr rasch ein krystallinisches Carbonat liefert. Es ist in Chloroform löslich und besitzt die der freien Base bisher zugeschriebenen Eigenschaften. Versetzt man die concentrirte Lösung eines Mezcalinsalzes mit starker Natronlauge, so scheidet sich das Alkaloïd in farblosen Tropfen ab, die bei Zusatz von mehr Wasser sich lösen und beim Schütteln mit Aether in diesen übergehen. Beim Verdunsten des Aethers in kohlensäurefreier Atmosphäre bleibt das Mezcalin als Oel zurück. Durch Zusatz von Ammoniak zu einer Mezcalinsalz-Lösung wird, wie bereits mitgetheilt, keine Abscheidung bewirkt.

Die bisher über das Mezcalin [1]) mitgetheilten Beobachtungen liessen die Formel $C_{11}H_{17}O_3N$ erkennen und wiesen darauf hin, dass dieses Alkaloïd drei Methoxylgruppen und eine Methylimidgruppe enthält. Demnach muss die obige Formel aufgelöst werden in

$$(CH_3O)_3C_7H_5>N.CH_3.$$

Die Oxydationsversuche hatten folgende Ergebnisse: Verdünnte Salpetersäure, mit Mezcalinchlorhydrat zusammengebracht, färbt sich unter starker Gasentwickelung sofort dunkelbraun, wobei, neben viel Kohlensäure und Oxalsäure, eine geringe Menge eines rothbraunen Harzes entsteht. Bei Anwendung concentrirter Salpetersäure ist die Einwirkung noch viel stürmischer.

Besseren Erfolg bietet die Anwendung von Kaliumpermanganat in verdünnter Lösung. 10 g Mezcalin-Sulfat oder -Chlorhydrat, in 1 L Wasser gelöst, werden nach und nach mit 15 g Kaliumpermanganat in 4-procentiger Lösung versetzt. Die Oxydation erfolgt bei Zimmertemperatur. Dann wird zum Sieden erhitzt, heiss filtrirt und der Braunsteinschlamm mehrere Male mit Wasser ausgekocht. Aus dem Filtrat, dessen Reaction durch Sodazusatz schwach alkalisch gemacht wird, scheiden sich beim Eindampfen geringe Mengen einer in kleinen Nädelchen krystallisirenden Substanz aus, von der weiter unten die Rede sein wird. Nach dem Erkalten wird abfiltrirt und das Filtrat

[1]) Diese Berichte 31, 1194 [1898].

mit Schwefelsäure angesäuert. Hierbei fällt ein sehr voluminöser, krystallinischer Niederschlag aus, der zur weiteren Reinigung in Natriumbicarbonat-Lösung aufgenommen und wieder durch Säurezusatz gefällt wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in welchem die Substanz sich nicht gerade leicht löst, erhält man sie in prachtvollen, centimeterlangen, weissen Nadeln, die in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht, in kaltem Wasser sehr wenig löslich sind. In Alkalicarbonaten lösen sie sich unter Kohlensäureentwickelung. Die wässrige Lösung röthet Lakmus und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Die Salze der Alkalien geben mit Silbernitrat und Kupfersulfat einen weissen, bezw. blaugrünen, krystallinischen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine rothgelbe amorphe Fällung.

Die Säure enthält keinen Stickstoff. Der Schmelzpunkt wurde bei 168° gefunden.

$C_{10}H_{12}O_5$. Ber. C 56.66, H 5.70.
Gef. » 56.43, » 5.56.

Ferner wurden folgende Salze dargestellt:

Silbersalz, in Nädelchen krystallisirend, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

$C_{10}H_{11}O_5Ag$. Ber. Ag 33.84. Gef. Ag 33.71.

Kupfersalz, blaugrüne Nädelchen, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

$(C_{10}H_{11}O_5)_2Cu$. Ber. Cu 13.09. Gef. Cu 12.94.

Calciumsalz, dicke Prismen, leicht in Wasser und Alkohol löslich.

$(C_{10}H_{11}O_5)_2Ca$. Ber. Ca 8.65. Gef. Ca 8.26.

Es liegt also eine einbasische Säure von der Zusammensetzung $C_9H_{11}O_3.COOH$ vor.

Ueber die Constitution giebt das Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure Aufschluss. Hierbei wird Jodmethyl abgespalten. Die quantitative Bestimmung ergab 43.80 pCt. Methoxyl, während drei Methoxylgruppen 43.87 pCt. Methoxyl erfordern. Die Formel $C_{10}H_{12}O_5$ ist daher zu zerlegen in $(CH_3O)_3C_6H_2.COOH$.

Demnach ist in der Säure ein Benzolkern anzunehmen. Das zu Grunde liegende dreiwerthige Phenol kann entweder Pyrogallol, Oxyhydrochinon oder Phloroglucin sein. Darüber giebt die Untersuchung der bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure erhaltenen Substanz Aufschluss. Nach Entfernung des freien Jodes wird mit Aether extrahirt, der nach dem Verdunsten kleine glänzende Prismen hinterlässt, die aus Wasser umkrystallisirt werden. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz schmilzt zwischen 228° und 235°. Zur Ausführung einer Analyse war die Ausbeute zu gering. Jedoch weisen der Schmelzpunkt und die qualitativen Reactionen mit Bestimmtheit darauf hin, dass Gallussäure entstanden ist.

Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden reducirt. Eisenchlorid erzeugt einen blauschwarzen Niederschlag, im Ueberschuss des Reagens mit grünlicher Farbe löslich. Cyankalium giebt Rothfärbung. Mit Jodlösung und einer Spur Natriumsulfat färbt sich die Lösung purpurroth [1]).

Hieraus ergiebt sich, dass die als Oxydationsproduct des Mezcalins erhaltene Säure Trimethyläthergallussäure sein muss.

Um sie genau zu identificiren, habe ich die Säure durch Methyliren der Gallussäure synthetisch dargestellt und ihre Eigenschaften genau so wie die des Oxydationsproductes gefunden.

Die Trimethyläthergallussäure ist schon seit längerer Zeit bekannt. W. Will [2]) hat sie zuerst durch Permethyliren der Gallussäure dargestellt. G. Körner [3]) erhielt sie durch Methyliren der Syringasäure (Dimethyläthergallussäure). De Laire und Tiemann [4]) haben nachgewiesen, dass bei der Oxydation des Methyliridols (Homopyrogalloltrimethyläther) Trimethyläthergallussäure gebildet wird. Ferner zeigte Gadamer [5]), dass sie bei der Oxydation der Methylsinapinsäure entsteht.

Neben der Trimethyläthergallussäure entsteht bei der Oxydation des Mezcalins in sehr kleiner Menge ein anderer, bereits oben erwähnter Körper, der in Alkalien und Natriumcarbonat unlöslich ist. Er bildet sehr kleine, weisse, seidenglänzende Nädelchen, die bei 177° schmelzen und in Aether und Alkohol leicht, in siedendem Wasser sehr schwer löslich sind. Auch heisse concentrirte Salzsäure nimmt nur wenig davon auf. Die Substanz ist stickstoffhaltig, hat aber keine basischen Eigenschaften und bildet keine Salze, namentlich keine Platinverbindung.

Der Schmelzpunkt, sowie die sonstigen Eigenschaften stimmten mit denen des von Marx [6]) dargestellten Trimethylgallamids überein. Jedoch gelang es nicht, durch Kochen mit wässriger Natronlauge den Körper in Trimethyläthergallussäure überzuführen, sondern er blieb unverändert. Auch lieferte eine Stickstoffbestimmung statt der für Trimethylgallamid geforderten 6.64 pCt. nur 4.09 pCt. Stickstoff. Zur weiteren Untersuchung mangelte leider das Material.

Aus den geschilderten Versuchen ergiebt sich, dass dem Mezcalin ein substituirter Pyrogalloltrimethyläther [7]) zu Grunde liegt, der eine

---

[1]) O. Nasse, diese Berichte 17, 1166 [1884].

[2]) Diese Berichte 21, 2022 [1888]. [3]) Gazzetta chimica 18, 216 [1888].

[4]) Diese Berichte 26, 2019 [1893]. [5]) Diese Berichte 30, 2330 [1897].

[6]) Ann. d. Chem. 263, 150 [1891].

[7]) Bei dieser Gelegenheit mag erwähnt werden, dass die Trimethyläthergallussäure mit Vitriolöl und Salpeter die gleiche Farbenreaction giebt, wie die Alkaloïde des Anhalonium Lewinii.

stickstoffhaltige Seitenkette enthält. Früher [1]) ist gezeigt worden, dass im Mezcalin eine Stickstoff-Methylgruppe vorhanden ist, und dass das Alkaloïd sich leicht mit Jodmethyl vereinigt. Ob in diesem Methylmezcalin wirklich eine quaternäre Base vorlag, wurde damals nicht genauer untersucht, weil die Annahme, dass der Stickstoff cyclisch gebunden und das Mezcalin eine tertiäre Base sei, selbstverständlich erschien. Nach den Ergebnissen der geschilderten Oxydationsversuche musste jedoch das Mezcalin als eine secundäre Base aufgefasst werden.

Diese Annahme konnte auch experimentell bestätigt werden. Aus dem früher beschriebenen Jodmethylat lässt sich durch Ausschütteln mit Chloroform eine in Nadeln krystallisirende Base gewinnen, die als Methylmezcalin anzusehen ist. In methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl gekocht, liefert sie das

Methylmezcalinjodmethylat, $C_{12}H_{19}O_3N.CH_3J$.

Dicke, schwach gelbliche Tafeln, wenig löslich in kaltem Wasser, bei 220° schmelzend.

$C_{13}H_{22}O_3NJ$. Ber. J 34.56. Gef. J 34.52.

Das Chlormethylat, mit frisch gefälltem Chlorsilber aus dem Jodid erhalten, verbindet sich mit Platinchlorid zu dem in Wasser schwer löslichen, in Nadeln krystallisirenden Chloroplatinat.

$C_{26}H_{44}O_6N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 21.94. Gef. Pt 21.86.

Das Mezcalin vermag also zwei Methyle zu binden, wodurch es als secundäre Base charakterisirt ist. Als solche reagirt es auch mit Benzoylchlorid.

Mezcalin, in 15-procentiger Natronlauge gelöst, giebt, mit Benzoylchlorid geschüttelt, sofort eine weisse, körnige Ausscheidung, das

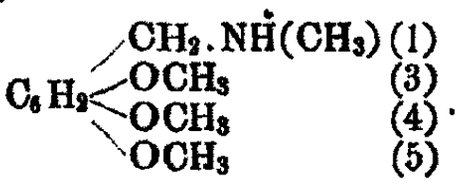
Benzoylmezcalin, $C_{11}H_{16}O_3N.COC_6H_5$.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet es feine, glänzende Nadeln, die in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind und bei 120.5° schmelzen.

$C_{18}H_{21}O_4N$. Ber. N 4.45. Gef. N 4.53.

Constitution des Mezcalins.

Die obigen Versuche haben ergeben, dass das Mezcalin einen Pyrogallolkern enthält und eine secundäre Base mit einer Methylgruppe am Stickstoff ist. Demnach ergiebt sich für dieses Alkaloïd folgende Constitution:



[1]) Diese Berichte 31, 1195 [1898].

Es ist demnach als 3.4.5-Trimethoxybenzyl-methyl-amin zu bezeichnen.

Dibrom-mezcalin.

Die nach der vorstehenden Formel im Mezcalin enthaltenen zwei Wasserstoffatome des Benzolkerns sind leicht durch Brom ersetzbar. Zu dem in wenig Wasser suspendirten Mezcalin oder dem Bromhydrat wird unter Umschütteln Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung hinzugefügt. Aus der auf dem Wasserbade eingeengten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten schöne, glänzende Prismen aus, das Dibrommezcalinbromhydrat. Sie sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und lassen sich gut umkrystallisiren. Aus der wässrigen Lösung fällt auf Ammoniakzusatz die freie Base in weissen Tröpfchen aus, die beim Schütteln mit Aether leicht in diesen übergehen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Dibrommezcalin in Gestalt weisser, verfilzter Nädelchen, die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sich leicht lösen, mit Ausnahme des Wassers, das nur wenig aufnimmt. Die Lösungen reagiren stark alkalisch. Der Schmelzpunkt der Krystalle wurde bei 95° gefunden.

Dibrommezcalinsulfat, $(C_{11}H_{15}O_3NBr_2)_2H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, wurde durch Neutralisiren der alkoholischen Lösung der Base mit Schwefelsäure dargestellt. Es bildet weisse, centimeterlange Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

$C_{22}H_{32}O_{10}N_2Br_4S + 2\frac{1}{2}H_2O$. Ber. H_2O 5.11. Gef. H_2O 4.79.

$C_{22}H_{32}O_{10}N_2Br_4S$. Ber. H_2SO_4 11.73, Br 38.25.
Gef. » 11.99, » 38.03.

Dibrommezcalinchlorhydrat, $C_{11}H_{15}O_3NBr_2.HCl$, dargestellt aus dem Sulfat mit Baryumchlorid. Kleine, glänzende Prismen, leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich.

$C_{11}H_{16}O_3NClBr_2$. Ber. Cl 8.74. Gef. Cl 8.72.

Chloroplatinat, $(C_{11}H_{15}O_3NBr_2)_2H_2PtCl_6$. Hellgelber Niederschlag, aus sechsseitigen Täfelchen bestehend. Zersetzt sich bei 230°. Schwer löslich in heissem Wasser.

$C_{22}H_{32}O_6N_2Cl_6Br_4Pt$. Ber. Pt 16.98. Gef. Pt 17.02.

Aurochlorat, $C_{11}H_{15}O_3NBr_2.HAuCl_4$. Orangefarbene Nadeln, in heissem Wasser leicht löslich. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 191°.

$C_{11}H_{16}O_3NCl_4Br_2Au$. Ber. Au 28.01. Gef. Au 27.92.

Den kleinen, zur Verfügung bleibenden Rest des Dibrommezcalins habe ich zu einem Oxydationsversuch benutzt. Während das Mezcalin durch Kaliumpermanganat schon bei Zimmertemperatur angegriffen wird, ist beim Bromsubstitutionsproduct die Anwendung der Siedehitze erforderlich. Aber auch so geht die Oxydation nur langsam von statten. Nach beendeter Reaction wird das schwach alkalisch

reagirende Filtrat eingedampft, wobei sich eine sehr geringe Menge einer in Nadeln krystallisirenden Substanz abscheidet. Die davon abgetrennte Flüssigkeit giebt, mit Schwefelsäure angesäuert, eine Ausscheidung weisser Tröpfchen, die beim Ausschütteln mit Aether in diesen übergehen und beim Verdunsten des Lösungsmittels Krystalle liefern. Aus siedendem Wasser, in welchem das Oxydationsproduct sich mit stark saurer Reaction löst, scheidet es sich in langen, glänzenden Nadeln aus, die bei 145° schmelzen. Wenn die oben für das Mezcalin aufgestellte Constitutionsformel richtig war, so musste in dem erhaltenen Oxydationsproduct die Dibromtrimethyläthergallussäure vorliegen. Leider war die zu Gebote stehende Menge zur Analyse nicht genügend. Ich habe daher zum Vergleich nach dem von de Laire und Tiemann[1]) angegebenen Verfahren Dibromtrimethyläthergallussäure synthetisch dargestellt und beide Säuren in ihren Eigenschaften identisch gefunden. Die genannten Autoren geben als Schmp. 143° an.

Der Versuch, aus dem Mezcalin durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 150° das Normezcalin zu gewinnen, führte zu keinem fassbaren Reactionsproduct. Beim Oeffnen des Rohres entwich viel mit grüngesäumter Flamme brennendes Methylchlorid. Die hellbraune Flüssigkeit färbte sich an der Luft zusehends dunkler. Beim Versetzen mit Alkali oder Barytwasser wurde sie schwarzbraun. Bei Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung erfolgte in der Kälte sofort Reduction. Fehling'sche Lösung wurde in der Wärme reducirt. Aether oder Chloroform nahmen weder aus saurer, noch aus alkalischer Lösung etwas auf. Wenn es somit nicht gelungen ist, den entstandenen Körper zu isoliren, so geht doch aus den angeführten Beobachtungen hervor, dass er in seinen Eigenschaften mit dem Pyrogallol grosse Aehnlichkeit besitzt.

Anhalonidin.

Für das Anhalonidin ist bereits früher festgestellt worden, dass es zwei Methoxylgruppen, aber keine Methylimidgruppe enthält und ihm somit die Formel $C_{10}H_9(OCH_3)_2ON$ zukommt. Da es mir früher nicht gelungen war, eine Benzoylverbindung zu erhalten, so wurde daraus geschlossen, dass das dritte Sauerstoffatom nicht als Hydroxyl gebunden sei.

Die erst neuerdings gemachte Beobachtung, dass das Anhalonidin mit Eisenchlorid Blaufärbung giebt, veranlasste die Wiederholung des Versuchs mit mehr Material. 2 g Anhalonidin, in Natronlauge gelöst, werden mit Benzoylchlorid geschüttelt. Erst nach Zusatz von viel Benzoylchlorid entsteht ein weisser, pulveriger Niederschlag, der abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wird. Aus dem Filtrat fällt auf

[1]) Diese Berichte 26, 2023 [1893].

Zusatz von Ammoniumchlorid wiederum ein weisser, pulveriger Niederschlag aus, der eine in Natronlauge lösliche Benzoylverbindung darstellt. Er wird nach gründlichem Auswaschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt.

Die zuerst aus der Natronlauge ausgefallene Substanz wird ebenfalls durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt; sie ist der Benzoylanhalonidinbenzoylester, $C_{12}H_{13}O_3N(COC_6H_5)_2$; Prismen, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, unlöslich in Wasser und Alkalien. Schmp. 125—126°. Die alkoholische Lösung färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

$C_{26}H_{23}O_5N$. Ber. N 3.27. Gef. N 3.48.

Die durch Ausfällen mit Ammoniumchlorid erhaltene Verbindung ist Benzoylanhalonidin, $C_{12}H_{14}O_3N.COC_6H_5$. Glänzende Täfelchen, in Alkohol weniger löslich als das Dibenzoylderivat. Unlöslich in Wasser, löst es sich in Kali- und Natron-Lauge und lässt sich durch Behandeln mit Benzoylchlorid in die eben beschriebene Verbindung überführen. Schmp. 189°. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau.

$C_{19}H_{19}O_4N$. Ber. N 4.31. Gef. N 4.39.

Dieser Versuch zeigt, dass das Anhalonidin zwei Benzoyle zu binden vermag. Hierdurch ist einmal das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe erwiesen und ferner die Gegenwart einer Imidgruppe sehr wahrscheinlich gemacht. Wie bei der Einwirkung des Benzoylchlorids auf das Anhalamin, die oben beschrieben worden ist, wird auch beim Anhalonidin zunächst der am Stickstoff haftende Wasserstoff durch Benzoyl ersetzt und dann erst die Hydroxylgruppe benzoylirt.

Sicheren Aufschluss darüber, ob im Anhalonidin wirklich eine secundäre Base vorliegt, giebt sein Verhalten gegen Jodmethyl. Lässt man 1 Mol. Jodmethyl auf 1 Mol. Anhalonidin in methylalkoholischer Lösung bei Wasserbadwärme einwirken, so entsteht Methylanhalonidinjodhydrat, $C_{13}H_{17}O_3N.HJ$; gelbliche, lange Prismen, bei 125—130° schmelzend, die in Wasser leicht löslich sind.

$C_{13}H_{18}O_3NJ$. Ber. J 34.94. Gef. J 34.61.

Aus der mit Ammoniak versetzten, wässrigen Lösung dieses Salzes lässt sich mit Aether eine nicht krystallisirende Base ausschütteln, die ein in Nädelchen krystallisirendes Chlorhydrat liefert.

Erwärmt man dagegen Anhalonidin mit 2 Mol.-Gew. Jodmethyl, so lagern sich zwei Methylgruppen an, und es entsteht, neben Anhalonidinjodhydrat, Methylanhalonidinjodmethylat, $C_{13}H_{17}O_3N.CH_3J + H_2O$, das sich durch seine geringere Löslichkeit in Methylalkohol und Wasser von dem Ersteren leicht trennen lässt. Es bildet dicke, glashelle Tafeln oder Prismen, die in kaltem Wasser schwer löslich

sind. Der Schmelzpunkt wurde bei 199° gefunden. Das Salz krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser.

$C_{14}H_{20}O_3NJ + H_2O$. Ber. H_2O 4.56. Gef. H_2O 4.76.

$C_{14}H_{20}O_3NJ$. Ber. J 33.64. Gef. J 33.53.

Aus der mit Ammoniak alkalisirten wässrigen Lösung wird weder durch Aether, noch durch Chloroform etwas aufgenommen, ein Verhalten, das für eine Ammoniumbase spricht. Der pharmakologische Versuch am Frosch ergab die für die quaternären Basen charakteristische Lähmung der peripheren motorischen Nervenendigungen.

Aus dem Jodid wurde durch Behandeln mit frisch gefälltem Chlorsilber das Chlorid, und mit Platinchlorid das Chloroplatinat dargestellt. Letzteres krystallisirt aus heissem Wasser in goldgelben Blättchen.

$C_{28}H_{40}O_6N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 21.46. Gef. Pt 21.25.

Das Anhalonidin vermag, wie der Versuch gezeigt hat, bei der erschöpfenden Methylirung zwei Methylgruppen zu binden, wodurch es als secundäre Base charakterisirt ist. Eine Nitrosoverbindung konnte nicht erhalten werden, weil bei der Einwirkung von Natriumnitrit in saurer Lösung das Alkaloïd eine Zersetzung erleidet.

Nach den bisher erhobenen Befunden ist die Formel des Anhalonidins aufzulösen in $(CH_3O)_2(HO)C_{10}H_7{>}NH$.

Ueber die weitere Constitution habe ich vorläufig nichts weiter in Erfahrung bringen können, da Oxydationsversuche mit Salpetersäure oder Kaliumpermanganat ergeben haben, dass unter reichlicher Bildung von Kohlensäure und Oxalsäure ein vollständiger Zerfall des Moleküls eintritt. Auch bei dem Versuch, ein Bromsubstitutionsproduct darzustellen, erfolgte unter Bildung harziger, roth gefärbter Producte anscheinend eine weitgehende Zersetzung. Es wird weiterhin zu prüfen sein, ob nicht die Oxydation solcher Verbindungen des Anhalonidins, die keine Hydroxylgruppe enthalten, also des Methyläthers oder Acetylesters, Aufschlüsse über die Constitution des Alkaloïds zu geben vermag.

---

459. M. Scholtz: Versuch der Spaltung einer optisch inactiven Base durch ein actives Halogenalkyl.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 12. August 1901.)

Den drei von Pasteur angegebenen Methoden zur Spaltung racemischer Verbindungen in ihre activen Componenten fügten Marckwald und Mc Kenzie im Jahre 1899 eine neue hinzu, welche auf der Veresterung eines activen Alkohols mit einer racemischen Säure beruhte[1]). Es zeigte sich hierbei, dass sich die beiden enantiomorphen

[1]) Diese Berichte 32, 2130 [1899].

Configurationen einer asymmetrischen Säure gegen ein und denselben asymmetrischen Alkohol aus sterischen Gründen verschieden verhalten, welche an die von V. Meyer bei der Veresterung aromatischer Säuren beobachteten Erscheinungen erinnern. Es sind also hier die räumlichen Verhältnisse ebenso die Ursache des verschiedenen Verhaltens der beiden Antipoden wie bei den Untersuchungen E. Fischer's über das verschiedene Verhalten der Enzyme gegenüber enantiomorphen Formen. Untersuchungen ähnlicher Art veröffentlichte auch Walden[1]), die aber ohne entscheidendes Ergebniss geblieben sind, ebenso wie die Versuche von Cohen und Whiteley[2]), welche durch den richtenden Einfluss eines im Molekül schon vorhandenen asymmetrischen Kohlenstoffatoms auf ein neu entstehendes asymmetrisches System und durch Abspaltung des Ersteren zu activen Verbindungen zu gelangen gedachten, und diejenigen Kipping's[3]), der die Configuration eines asymmetrischen Gebildes dadurch zu beeinflussen gedachte, dass er die Bildung desselben sich bei Gegenwart eines activen Complexes vollziehen liess.

Bei der von Pasteur ausgeführten Spaltung einer Säure durch eine active Base ist es die Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften, welche es gestattet, die Verbindung der *d*-Säure und die der *l*-Säure mit derselben Base von einander zu trennen, während bei der Spaltung der Mandelsäure durch partielle Veresterung derselben mit einem activen Alkohol, wie sie von Marckwald und Mc Kenzie ausgeführt wurde, lediglich sterische Gründe in Betracht kommen. Nachfolgend soll der Versuch beschrieben werden, eine spaltbare tertiäre Base der Einwirkung eines activen Halogenalkyls zu unterwerfen, wobei einerseits die Entstehung zweier verschiedener Additionsproducte, die sich durch die Verschiedenheit ihrer physikalischen Eigenschaften trennen lassen, zu erwarten ist, während andererseits auch sterische Gründe obwalten können, welche bewirken, dass die Geschwindigkeit, mit welcher die beiden Antipoden sich mit dem Halogenalkyl vereinigen, eine verschiedene ist, sodass bei partieller Ausführung der Reaction eine Bevorzugung der einen Componente zu gewärtigen ist.

Als Beispiel wählte ich die Einwirkung von activem Amyljodid auf *N*-Methyl-*α*-pipecolin. Dieses wurde durch Methylirung von *α*-Pipecolin durch Jodmethyl gewonnen. Das *α*-Pipecolin war durch Reduction von *α*-Picolin, das nach der von Ladenburg[4]) angegebenen Methode durch das Quecksilbersalz gereinigt worden war, erhalten worden. Das *N*-Methyl-*α*-pipecolin sott bei 126 – 127° unter einem

---

[1]) Diese Berichte **32**, 2703 [1899]. [2]) Proc. Chem. Soc. **16**, 212 [1900].
[3]) Proc. Chem. Soc. **16**, 226 [1900]. [4]) Ann. d. Chem. **247**, 6 [1885].

Druck von 750 mm. Das Amyljodid besass das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +4.50^0$ und zeigte den Sdp. $144-146^0$ [1]).

Die Vereinigung eines Halogenalkyls mit einer tertiären Base ist ein der Salzbildung analoger Vorgang. Wirkt ein actives Halogenalkyl auf eine inactive, spaltbare, tertiäre Base ein, so lässt sich die Entstehung zweier Verbindungen mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften vermuthen, da die beiden Spiegelbildformen der Base in Verbindungen übergeführt werden, welche nicht mehr Spiegelbilder darstellen. Es findet also in dem vorliegenden Falle eine Vereinigung von + -Amyljodid mit *d*-Base und ferner eine Vereinigung von + -Amyljodid mit *l*-Base statt, und es bestand die Aussicht, diese beiden Verbindungen ebenso von einander trennen zu können, wie dies bei den entsprechenden Verbindungen zwischen activen Säuren und Basen gelingt. Zur völligen Ausführung der Spaltung sind dann die beiden Ammoniumjodide wieder in ihre Componenten, in tertiäre Base und Halogenalkyl, zu zerlegen.

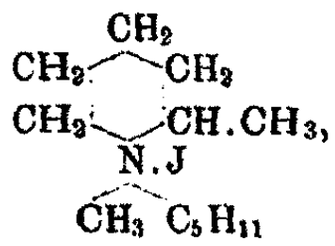
Von E. Fischer und Windaus ist der Nachweis geführt worden, dass die Vereinigung tertiärer Basen mit Halogenalkylen zu den zahlreichen Reactionen gehört, bei welchen sich die sogenannte sterische Hinderung bemerkbar macht [2]). Es ist wohl zu vermuthen, dass die verschiedene Beeinflussung zweier enantiomorpher Formen durch ein und dasselbe, optisch active Reagens sich in ähnlicher Weise, wie bei der von Marckwald und Mc Kenzie untersuchten Veresterung zwischen Mandelsäure und Menthol in allen den Fällen bemerkbar machen wird, in welchen die sterische Hinderung zu beobachten ist, sofern es nur gelingt, die betreffenden Reactionen zwischen asymmetrischen Verbindungen eintreten zu lassen. Es war daher auch zu berücksichtigen, dass die Vereinigung des activen Amyljodids mit einer der beiden Componenten der Base leichter eintreten konnte als mit der anderen, sodass bei theilweiser Ueberführung der Base in die Ammoniumverbindung der restirende Theil der Base optische Activität zeigen konnte.

Die Vereinigung zwischen *N*-Methyl-*α*-pipecolin und + -Amyljodid findet bei gewöhnlicher Temperatur ausserordentlich langsam statt. Erwärmt man das Gemisch molekularer Mengen der beiden Substanzen auf dem Wasserbade, so tritt nach einigen Stunden Kry-

[1]) Ein Theil des zu diesen Versuchen erforderlichen activen Amyljodids wurde mir von Hrn. Professor Walden in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt, wofür ich demselben auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank sage.

[2]) Diese Berichte 33, 345 und 1967 [1900].

stallabscheidung ein. Die Krystalle stellen das *N*-Methyl-α-pipecolin-(+)-Amyljodid:



dar.

Zur Prüfung der Frage, ob das Amyljodid zwischen den beiden enantiomorphen Formen der Base eine Auswahl trifft, wurde die noch nicht in Reaction getretene Base von den Krystallen abgegossen, von gleichfalls noch vorhandenem Amyljodid getrennt und im Polarisationsrohr geprüft. Dieselbe erwies sich indessen als inactiv. Eine Beeinflussung der Reaction durch sterische Verhältnisse ist also nicht wahrzunehmen.

Es wurde hierauf ein Gemisch molekularer Mengen von activem Amyljodid und Base acht Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten bildet der Inhalt des Rohres einen Syrup, der von Krystallen durchsetzt ist. Der gesammte Rohrinhalt öst sich leicht in Wasser, aus welchem beim Eindunsten reichliche Krystallabscheidung stattfindet. Etwas weniger löslich ist die krystallisirte Verbindung in Alkohol, aus dem man sie in farblosen Prismen erhält, welche bei 214° schmelzen.

$C_{12}H_{26}NJ$. Ber. C 46.8, H 8.3.
Gef. » 46.1, » 8.3.

Die Verbindung, durch Schütteln ihrer wässrigen Lösung mit Silberchlorid in das Chlorid übergeführt, giebt ein sehr leicht lösliches Platinsalz, das sich beim Eindunsten der wässrigen Lösung in langen orangerothen Nadeln vom Schmp. 239—240° abscheidet.

$(C_{12}H_{26}N)_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.1. Gef. Pt 25.0.

Das Goldsalz ist auch in heissem Wasser schwer löslich und fällt aus diesem in zarten, zusammengewachsenen Nadeln vom Schmp. 140—141° aus.

$C_{12}H_{26}NAuCl_4$. Ber. Au 37.7. Gef. Au 37.5.

Das *N*-Methyl-α-pipecolin-(+)-Amyljodid dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts, und zwar beträgt die Drehung einer zehnprocentigen wässrigen Lösung bei 20° + 0.44°. Hieraus berechnet sich $[\alpha]_D = + 4.4°$.

Neben der krystallisirten Verbindung war, wie oben angegeben, bei der Einwirkung von + -Amyljodid auf *N*-Methyl-pipecolin ein Syrup entstanden, der ebenfalls in Wasser leicht löslich war, und aus dem bei längerem Stehen noch eine reichliche Abscheidung der bei 214° schmelzenden Krystalle stattfand. Schliesslich hinterblieb ein

ziemlich stark gefärbter Syrup, der nicht mehr zum Erstarren gebracht werden konnte, der aber, wie seine Löslichkeit in Wasser, seine Fällbarkeit durch Aether aus der alkoholischen Lösung und die Ausfällung von Silberjodid durch Silbernitrat zeigten, ebenfalls aus dem Jodid der Ammoniumbase bestand. Falls das Amyljodid eine Spaltung der Base bewirkt hatte, so konnte in der krystallisirten Substanz die Verbindung des +-Amyljodids mit der einen, in der syrupösen die Verbindung mit der anderen Modification des Methylpipecolins vermuthet werden. Das stark gefärbte, syrupöse Jodid war zur Charakterisirung nicht geeignet, und es galt daher, zur Entscheidung der Frage, ob die Spaltung wirklich eingetreten war, aus den beiden Ammoniumjodiden die Base wieder zu regeneriren. Wie die Versuche A. W. Hofmann's gezeigt haben, verbleibt bei der Destillation eines tetraalkylirten Ammoniumhydroxyds, sofern dasselbe eine Methylgruppe enthält, diese stets bei der entstehenden tertiären Base[1]). Es wäre also durch Destillation der durch Silberoxyd aus den beiden Jodiden entstehenden Ammoniumbasen vielleicht gelungen, die Amylgruppe abzuspalten, indessen verbot sich dieser Weg gerade in dem vorliegenden Falle, da nach Ladenburg[2]) beim Erhitzen der Piperidoniumhydroxyde nicht am Stickstoff alkylirte Piperidinabkömmlinge regenerirt werden, sondern der Piperidinring eine Aufspaltung unter Bildung einer ungesättigten Base erleidet. Ebenso verläuft die Reaction beim Erhitzen der Piperidoniumjodide mit Kali. Eine andere Methode der Abspaltung von Halogenalkyl aus einer Ammoniumverbindung habe ich gelegentlich anderer Untersuchungen beim Xylylendiäthylammoniumbromid, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N\underset{Br}{<}\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$, angewandt, das durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak Bromäthyl verliert und in *N*-Aethyl-dihydroisoindol übergeht[3]). Denselben Weg schlug Pinnow ein, um tertiäre Aniline aus ihren Halogenalkyladditionsproducten wieder zu gewinnen[4]). Diese Methode erwies sich auch hier als anwendbar. Allerdings zeigte es sich, dass die Methylgruppe abgespalten wird und die Amylgruppe am Stickstoff verbleibt, aber auch in diesem Falle musste sich aus der Natur der aus den beiden Ammoniumjodiden entstehenden tertiären Basen ergeben, ob thatsächlich zwei verschiedene Ammoniumjodide vorlagen, indem dann das eine derselben *d*-Amyl-*d*-pipecolin, das andere *d*-Amyl-*l*-pipecolin liefern musste. Es waren also dann zwei Verbindungen zu erwarten, welche verschiedenes (aber nicht entgegengesetztes) Drehungsvermögen und auch

---

[1]) Diese Berichte 14, 495 [1881].
[2]) Diese Berichte 14, 1346 [1881]; 15, 1024 [1882]; 16, 2057 [1883].
[3]) Diese Berichte 31, 1703 [1898]. [4]) Diese Berichte 32, 1401 [1899].

sonstige Verschiedenheiten ihrer physikalischen Eigenschaften zeigen mussten. Die vollständige Abspaltung von Methyljodid erfolgt erst bei mehrstündigem Erhitzen mit Ammoniak auf 200° im geschlossenen Rohr. Nach dem Erkalten schwimmt ein Oel auf der wässrigen Flüssigkeit, welches das *N*-Amyl-pipecolin darstellt. Die aus beiden Ammoniumjodiden gewonnenen tertiären Basen erwiesen sich indessen als identisch. Die Base zeigt den Siedepunkt 200—202° bei 750 mm und besitzt das spec. Gewicht $d^{20} = 0.8302$.

$C_{11}H_{23}N$. Ber. C 78.1. H 13.6.
Gef. » 77.8, » 13.8.

Die aus dem krystallisirten Ammoniumjodid gewonnene Base zeigt im Decimeterrohr bei 20° den Drehungswinkel + 2.77°, hieraus berechnet sich $[\alpha]_D = +3.34°$. Für die Base aus dem syrupösen Ammoniumjodid ergab sich $[\alpha]_D = +3.04°$. Diese geringe Differenz kann die Identität der beiden Basen offenbar nicht in Frage stellen, da sie in Bezug auf alle anderen Eigenschaften, Siedepunkt, spec. Gewicht, Schmelzpunkt der Salze, völlige Übereinstimmung zeigen. Demnach war eine Spaltung des *N*-Methylpipecolins durch das active Amyljodid nicht eingetreten, und das syrupöse Ammoniumjodid muss als eine Vereinigung von inactivem *N*-Methylpipecolin mit activem Amyljodid betrachtet werden, welches durch geringe Verunreinigungen am Krystallisiren gehindert wurde. Die optische Activität des schliesslich gewonnenen *N*-Amylpipecolins beruht somit lediglich auf der Activität der Amylgruppe. Dass die gefundene specifische Drehung von + 3.34° dem reinen (+)-Amylpipecolin entspricht, ist indessen nicht anzunehmen, denn ganz abgesehen davon, dass das angewandte + -Amyljodid nicht den Anspruch absoluter Reinheit machen kann[1]), kann auch bei der Einwirkung von Ammoniak bei der hohen Temperatur von 200° sehr wohl eine theilweise Racemisirung der Amylgruppe eingetreten sein.

Das beschriebene Amylpipecolin giebt ein leicht lösliches Platinsalz, das aus Wasser in spitzen Pyramiden krystallisirt und bei 196° schmilzt.

$(C_{11}H_{23}N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 26.0. Gef. Pt 26.0.

Das Goldsalz ist in Wasser schwer löslich, besitzt den Schmelzpunkt 142°, schmilzt aber schon in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten zunächst als milchige Trübung, dann in Blättchen aus.

$C_{11}H_{23}N.HAuCl_4$. Ber. Au 38.7. Gef. Au 38.6.

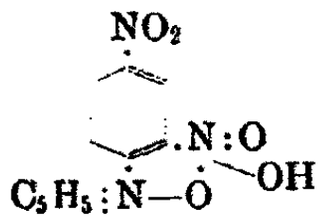
[1]) Vergl. hierüber Marckwald und McKenzie, diese Berichte 34, 491 [1901].

460. L. Spiegel: Dinitrophenylpyridinchlorid und sein Alkali-Umwandlungsproduct.

[Zum Theil gemeinsam mit A. Katzenellenbogen.]

(Eingegangen am 15. August 1901.)

Vor etwa 2 Jahren haben Vongerichten[1]) und ich[2]), sowie Gail in seiner Dissertation[3]) Mittheilungen über Dinitrophenylpyridinchlorid gemacht. Dasselbe liefert bekanntlich mit Alkalien an Stelle der zu erwartenden Ammoniumbase einen in Wasser und kalten verdünnten Säuren unlöslichen, in Natronlauge löslichen Körper, nach Vongerichten ein Anhydrid jener Base, während er nach Gail's und meinen Analysen die Zusammensetzung der Base selbst zeigt. Gail suchte die unerwarteten Eigenschaften durch eine Umlagerung im Sinne der Formel



zu erklären, während ich eine Umlagerung zu einem Nitrosophenolderivat annahm.

Ich habe mich nun gemeinsam mit Hrn. Dr. Katzenellenbogen bemüht, Beweise für das Vorhandensein der Nitroso- und der Hydroxyl-Gruppe zu erbringen.

Die Liebermann'sche Reaction giebt der Körper nicht. Zwar wird die von vornherein orangerothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Zusatz von Phenol intensiver roth gefärbt, beim Uebersättigen mit Kalilauge bleibt aber nur eine geringe Rosafärbung.

Es wurde nun mittels der von Clauser[4]) ausgearbeiteten quantitativen Methode auf Nitrosogruppen geprüft. Dabei wurde eine so geringe Stickstoffmenge gefunden, dass dieselbe wohl auf Versuchsfehler zurückgeführt werden und das Vorhandensein von Nitrosogruppen als ausgeschlossen gelten kann.

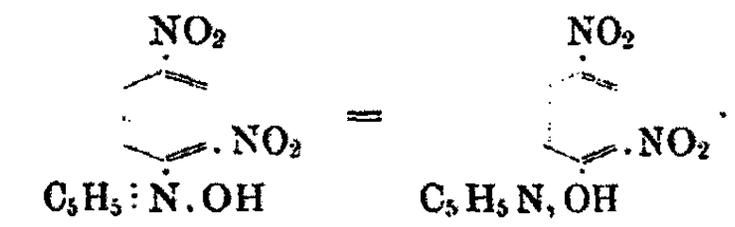
Das Vorhandensein einer Phenol-Hydroxylgruppe war schon durch die Löslichkeit des Körpers in Natronlauge wahrscheinlich. Wir konnten uns ferner überzeugen, dass sowohl mit Acetylchlorid und Natriumacetat, als auch mit Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Chlorzink oder besser von concentrirter Schwefelsäure Derivate entstehen. Das aus letzterer Reaction hervorgegangene Product zeigte seine Phtaleïnnatur dadurch, dass es bereits mit Alkalicarbonat eine intensiv rothe Lösung lieferte. Die Isolirung der gewonnenen Pro-

[1]) Diese Berichte 32, 2571 [1899]. [2]) Diese Berichte 32, 2834 [1899].
[3]) Marburg 1899. [4]) Diese Berichte 34, 889 [1901].

ducte in reinem Zustande begegnete indessen erheblichen Schwierigkeiten. Hr. Dr. Katzenellenbogen musste, ehe dieser Theil der Arbeit befriedigend abgeschlossen werden konnte, aus äusseren Gründen die weitere Theilnahme an derselben aufgeben, und ich konnte auf die Isolirung jener Producte verzichten, da ich inzwischen durch die Identificirung eines zufällig erhaltenen Spaltungsproductes zur Aufklärung der Constitution gelangte.

Es war uns aufgefallen, dass bei dem Versuche, die rothe Substanz aus Alkohol umzukrystallisiren, die Lösung allmählich und unter Umschlagen der intensiv rothen Farbe in ein helles Orangeroth erfolgte, und dass aus der so gewonnenen Lösung selbst nach starkem Einengen noch keine Krystallisation stattfand. Durch Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung wurde dann eine anfangs ölige, allmählich zu bräunlichen Nadeln erstarrende Ausscheidung gewonnen, die, durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder besser aus Wasser gereinigt, sich als 2.4-Dinitrophenoläthyläther erweisen liess.

Da die Abspaltung des Dinitrophenols aus dem rothen Körper so leicht erfolgt und dieser selbst deutliche Anzeichen von Phenolcharakter aufweist, so ist er am einfachsten als Dinitrophenolat des Pyridins aufzufassen. Das Dinitrophenylpyridiniumhydroxyd, das ja beim Zusatz von Natriumcarbonat zu der Lösung des Chlorids zunächst als schleimige braune Masse zu entstehen scheint, lagert sich um nach folgender Gleichung:



Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die Reinheit des als Ausgangsmaterial dienenden Salzes wurde durch Analyse des Gold- und des Platin-Salzes controllirt.

a) 0.1979 g Sbst.: 0.0667 g Au. — b) 0.0759 g Sbst.: 0.0165 g Pt.

$C_{11}H_8N_3O_4Cl.AuCl_3$.	Ber.	Au 33.70[1].	
$(C_{11}H_8N_3O_4Cl)_2.PtCl_4$.	»		Pt 21.66.
	Gef.	» 33.70,	» 21.73.

Rothe Substanz.

Die durch Natriumcarbonat erhaltene Fällung wurde, nachdem die Umwandlung des anfänglichen braunen Niederschlages in die rothe, krystallinische Substanz vollendet war, abgesaugt, mit warmem Wasser ausgewaschen, auf porösem Thon getrocknet, dann aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Die Substanz löst sich darin auch in der Hitze nur

[1]) Die Zahl 33.56 in meiner früheren Mittheilung ist zu berichtigen.

schwer, scheidet sich aber beim Erkalten der gesättigten Lösung in schönen Krystallen ab, die am besten durch Waschen mit kaltem Alkohol von anhaftendem Nitrobenzol befreit werden.

0.0714 g Sbst.: 0.1310 g CO_2, 0.0244 g H_2O. — 0.1082 g Sbst.: 15.4 ccm N (23°, 752 mm).

$C_{11}H_9N_3O_5$. Ber. C 50.19, H 3.42, N 15.97.
Gef. » 50.00, » 3.78, » 15.86.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf den rothen Körper.

Das Kochen der Reagentien in dem Clauser'schen Apparat wurde, da kaum eine Entwickelung wahrzunehmen war, gegen 1 Std. lang fortgesetzt. Es wurden erhalten aus

0.1772 g Sbst.: 4 ccm N (?) (24°, 764 mm).

$C_{11}H_9N_2O_4(NO)$. Ber. N 11.40. Gef. N 2.60.

Spaltung der rothen Substanz durch Alkohol.

Die aus Nitrobenzol umkrystallisirte Substanz wurde mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler gekocht, bis alles gelöst war. Die anfangs hochrothe Färbung wurde dabei allmählich mehr gelbbraun. Nach beendeter Lösung wurde das Kochen fortgesetzt, bis eine Aenderung der Farbe nicht mehr wahrzunehmen war. Die Dauer des Erhitzens betrug für 10 g und ca. 1 L Alkohol 1—2 Stdn. Dann wurde die Hauptmenge des Alkohols abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt. Alsbald tritt ölige Ausscheidung ein, beim Stehen gruppiren sich allmählich, schneller beim Reiben mit einem Glasstabe, die Oeltröpfchen zu orangebraunen, dicken Nadeln. Dieselben wurden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, wobei noch vorhandene feine Oeltröpfchen meist durch das Filter gehen, in wenig Alkohol gelöst und durch Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung zur Krystallisation gebracht. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Procedur resultiren ganz hell orangefarbige Nadeln oder Schuppen. Denselben haftet aber offenbar noch eine geringe Verunreinigung an, welche die Färbung bedingt und den Schmelzpunkt nicht scharf erscheinen lässt. Bei Behandlung mit viel kochendem Wasser lösen sie sich bis auf eine geringe Menge harziger Substanz, und beim Erkalten dieser eventuell mit Thierkohle behandelten Lösung krystallisiren lange, biegsame, nahezu oder ganz farblose Nadeln, welche scharf bei 86.5° schmelzen. Das Aussehen, der Schmelzpunkt und die Analyse stimmen durchaus für den 2.4-Dinitrophenoläthyläther[1]).

[1]) Die Angabe »gelbe Nadeln« im Beilstein (3. Aufl., II, 684) ist hiernach zu berichtigen. Ich habe mich auch an einem auf anderem Wege erhaltenen Präparat von der völligen Farblosigkeit der aus Wasser krystallisirenden Nadeln überzeugt.

a) Aus 40-proc. Alkohol krystallisirt
b) Aus Wasser krystallisirt
} im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

a) 0.1574 g Sbst.: 0.2617 g CO_2, 0.0601 g H_2O. — 0.1053 g Sbst.: 12.6 ccm N (28°, 756 mm).

b) 0.1913 g Sbst.: 0.3166 g CO_2, 0.0676 g H_2O. — 0.1547 g Sbst.: 18.61 ccm N (23.1°, 759.5 mm).

$C_8H_8N_2O_5$. Ber. C 45.28, H 3.77, N 13.20.
Gef. a) » 45.34, » 4.24, » 13.07.
» b) » 45.14, » 3.84, » 13.55.

Um mich zu überzeugen, dass nicht etwa die Behandlung mit Nitrobenzol die Spaltung herbeiführte oder vorbereitete, habe ich dieselbe mit dem direct ausgefallenen Producte mit demselben Erfolge wiederholt.

Berlin, Pharmakologisches Institut der Universität.

---

461. F. Kunckell und R. Bauer: Ueber Phenacal-Benzamidin und einige Homologe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August 1901.)

Der Erstere von uns berichtete zu Beginn dieses Jahres[1]) kurz über die Einwirkung von Dibromacetophenon ($Br_2CH.CO.C_6H_5$) auf Benzamidin. Wir haben diese Untersuchung fortgesetzt und sind zu folgenden Resultaten gelangt.

Phenacal-Benzamidin, $C_6H_5.CO.CH{:}N.C(:NH).C_6H_5$.

12 g salzsaures Benzamidin wurden in Wasser gelöst, die Base mit Natronlauge ausgeschieden und mit Chloroform ausgeschüttelt. In die mit Aetzkalk getrocknete Lösung wurden alsdann 4 g Dibromacetophenon gegeben. Nach kurzer Zeit machte sich eine ziemlich lebhafte Reaction bemerkbar, indem das Gemisch sich erwärmte und trübe wurde. Hierauf wurde die Lösung noch 3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Während des Kochens schieden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit gelbe Krystalle ab, und nach dem Erkalten war die Flüssigkeit mit einer dicken Krystallschicht bedeckt. Diese krystallinische Masse wurde von der bräunlichen Lösung abfiltrirt und mit Wasser tüchtig ausgewaschen. Durch längeres Kochen der Substanz mit Thierkohle in alkoholischer Lösung und öfteres Umkrystallisiren erhielten wir das Phenacal-Benzamidin in weissen derben

[1]) Diese Berichte 34, 611 [1901].

Krystallen. Schmp. 224°. Es muss bemerkt werden, dass die Abscheidung einer Krystallkruste nur in sehr concentrirter Chloroformlösung erfolgt. Hat man zuviel Chloroform in Anwendung genommen, so muss nach erfolgtem Kochen die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und dann der Rückstand mit Wasser ausgewaschen werden. Die Ausbeute ist beim Arbeiten mit concentrirter Lösung befriedigender.

Die Reaction geht nach folgendem Schema vor sich:

$$3\,C_6H_5.C(:NH).NH_2 + Br_2CH.CO.C_6H_5 = 2\,C_6H_5.C(:NH).NH_2.HBr + C_6H_5.CO.CH:N.C(:NH).C_6H_5.$$

Die Analysendaten sind schon früher angegeben [1]).

Das Phenacal-Benzamidin ist eine schwache Base; es löst sich weder in verdünnter noch in concentrirter Salzsäure.

Das salzsaure Phenacal-Benzamidin gewinnt man durch Einleiten gasförmiger Chlorwasserstoffsäure in eine alkoholisch-ätherische Lösung der Base. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 310° schmelzen, löst sich leicht in Alkohol und ist unlöslich in Wasser.

0.1230 g Sbst. verbrauchten zur Zersetzung: 4.6 ccm $^1/_{10}$-*n*.-Natronlauge.

$C_{15}H_{13}N_2OCl$. Ber. Cl 13.34. Gef. Cl 13.1.

Löst man das salzsaure Salz in Alkohol und fügt Platinchloridlösung zu, so scheidet sich das Platindoppelsalz in gelben Kryställchen ab. Das Doppelsalz schmilzt nicht, sondern zersetzt sich beim Erhitzen.

0.2463 g Sbst.: 0.0536 g Pt.

$C_{30}H_{26}N_4O_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.02. Gef. Pt 21.76.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in weissen Nädelchen. Schmp. 193°.

0.1850 g Sbst.: 0.1210 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{14}N_2SO_5$. Ber. S 9.58. Gef. S 9.32.

Lässt man Phenylhydrazin auf Phenacal-Benzamidin einwirken, so entsteht das Phenylhydrazon $C_6H_5.C(:NH).N:CH.C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_5$.

2 g des bei 224° schmelzenden substituirten Benzamidins wurden mit 10 g Phenylhydrazin übergossen und bei gelinder Wärme eine Zeit lang der gegenseitigen Einwirkung überlassen.

Alsdann wurde das überschüssige Phenylhydrazin mit Essigsäure entfernt und das abgeschiedene Hydrazon aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 181°.

0.1160 g Sbst.: 17.3 ccm N (12°, 748 mm.).

$C_{21}H_{18}N_4$. Ber. N 17.21. Gef. N 17.17.

[1]) Diese Berichte 34, 642 [1901].

Das Wasserstoffatom der Imidgruppe im Phenacal-Benzamidin ist leicht durch Silber zu ersetzen. Zur Darstellung des Silbersalzes löst man das Amidin in Alkohol und giebt dann ammoniakalische Silberlösung hinzu. Das Silbersalz scheidet sich sofort in weissen voluminösen Flocken aus, die sich nach längerem Stehen im Dunkeln zusammenballen. Das Salz muss vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Es hat keinen Schmelzpunkt und ist unlöslich in Wasser und Alkohol.

0.0822 g Sbst.: 0.0259 g Ag.

$C_{15}H_{11}N_2OAg$. Ber. Ag 31.85. Gef. Ag 31.5.

Erhitzt man Phenacal-Benzamidin ungefähr 4—5 Stunden lang mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodäthyl in alkoholischer Lösung im Einschmelzrohr auf ungefähr 100°, dampft dann die Lösung auf ein geringes Volumen ein und giesst den braunen, dickflüssigen Rückstand in viel Aether, so scheidet sich ein Jodäthylat in gelbweissen Flocken ab. Aus alkoholischer Lösung fällt auf Zusatz von Aether das Anlagerungsproduct in weissen Kryställchen aus, die sich bei 180° zersetzen.

0.1454 g Sbst.: 0.0862 g AgJ.

$C_{17}H_{17}N_2OJ$. Ber. J 32.4. Gef. J 32.03.

Diese Substanz löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, ist aber unlöslich in Wasser und Aether.

Löst man das Jodäthylat in Alkohol und versetzt diese Lösung mit halogenfreier Natronlauge, so scheidet sich nach längerem Stehen eine weisse, krystallinische, bei 228° schmelzende, halogenfreie Substanz aus. Der geringen Ausbeute wegen ist diese Verbindung noch nicht näher untersucht worden. Auch Chloressigsäureäthylester wird von Phenacal-Benzamidin addirt.

Eine homologe Verbindung des Phenacal-Benzamidins, das *p*-Tolacal-Benzamidin, $CH_3.C_6H_4.CO.CH:N.C(:NH).C_6H_5$, erhält man leicht und in guter Ausbeute bei der Einwirkung von Dibrommethyl-Tolylketon[1]) auf Benzamidin. Die Reaction verläuft hier genau so wie schon oben angegeben. Das Einwirkungsproduct muss tüchtig mit Wasser zur Entfernung des entstandenen bromwasserstoffsauren Benzamidins ausgewaschen und schliesslich zur vollkommenen Reinigung mit Kohle gekocht und öfters aus Alkohol umkrystallisirt werden. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol resultiren weisse Krystallblättchen, die bei 254° schmelzen.

0.1065 g Sbst.: 0.2996 g CO_2, 0.0530 g H_2O. — 0.1190 g Sbst.: 11.8 ccm N (15°, 755 mm).

$C_{16}H_{14}N_2O$. Ber. C 76.8, H 5.6, N 11.2.
Gef. » 76.7, » 5.5, » 11.5.

[1]) Das erforderliche Dibrommethyl-Tolylketon wurde nach Michaelis, diese Berichte 15, 186 [1882], hergestellt.

Das chlorwasserstoffsaure *p*-Tolacal-Benzamidin schmilzt bei 316° und krystallisirt aus Alkohol in weissen Kryställchen. Das Salz ist leicht löslich in Alkohol, aber fast unlöslich in Aether.

0.1224 g Sbst.: 0.0638 g AgCl.

$C_{16}H_{15}N_2OCl$. Ber. Cl 13.08. Gef. Cl 12.9.

Fügt man zu einer concentrirten Lösung des vorgenannten Salzes in absolutem Alkohol Platinchloridlösung, dampft dann auf dem Wasserbade ein und lässt noch einige Zeit stehen, so scheidet sich das Platindoppelsalz in kleinen Kryställchen aus. Das Doppelsalz zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen.

0.0392 g Sbst.: 0.0080 g Pt.

$C_{32}H_{30}N_4O_2PtCl_6$. Ber. Pt 21.3. Gef. Pt 20.4.

Das Phenylhydrazon des *p*-Tolacal-Benzamidins entsteht durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit Tolacal-Amidin. Es schmilzt bei 176° und löst sich leicht in Alkohol.

0.1294 g Sbst.: 18.0 ccm N (15°, 752 mm).

$C_{22}H_{20}N_4$. Ber. N 16.44. Gef. N 16.1.

Das Silbersalz fällt beim Vermischen einer alkoholischen Lösung des Amidins mit ammoniakalischer Silbernitratlösung ebenfalls in weissen Flocken aus. Durch öfteres Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol wird das Silbersalz rein erhalten.

0.1022 g Sbst.: 0.0303 g Ag.

$C_{16}H_{13}N_2OAg$. Ber. Ag 30.2. Gef. Ag 29.6.

Auch das Tolacalbenzamidin nimmt leicht ein Molekül Jodäthyl auf. Mehrere Versuche zeigten, dass man zur Anlagerung von Jodäthyl am besten wie folgt verfährt. Molekulare Mengen von Jodäthyl und der Tolacalverbindung wurden in absolutem Alkohol gelöst und im Einschmelzrohr 24 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dieser Zeit gelang es, das Jodäthylat auf Zusatz von wasserfreiem Aether abzuscheiden. Es wurde so eine gelbliche Krystallmasse erhalten, die nach nochmaligem Auflösen in wasserfreiem Alkohol und Fällen mit Aether weisse Nadeln lieferte. Schmp. 218°.

0.1079 g Sbst.: 0.0626 g AgJ. — 0.1080 g Sbst.: 7.2 ccm N (26°, 757 mm).

$C_{18}H_{19}N_2OJ$. Ber. J 31.3, N 6.9.

Gef. » 31.35, » 7.3.

Löst man das Jodäthylat in Alkohol, fügt zu dieser Lösung wässrige, halogenfreie Kalilauge und verdünnt bis zur beginnenden Trübung mit Wasser, so scheiden sich nach einiger Zeit weisse Krystalle ab, die bei 257° schmelzen und halogenfrei sind.

0.1220 g Sbst.: 11.0 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{18}H_{18}N_2O$. Ber. N 10.17. Gef. N 10.19.

Nach der Analyse war auf diese Weise ein Molekül Jodwasserstoffsäure abgespalten und so ein Aethylrest an die Stelle des Wasser-

stoffatoms der Imidgruppe getreten. Dass die Verbindung $C_6H_5.C(:N.C_2H_5).N:CH.CO.C_6H_4.CH_3$, vorliegt, ergab folgender Versuch, nach welchem wir zu derselben Substanz gelangten.

Aequimolekulare Mengen Jodäthyl und *p*-Tolacalbenzamidinsilber wurden in alkoholischer Lösung 2—3 Stdn. am Rückflusskühler erhitzt. Nach einiger Zeit scheidet sich Jodsilber aus, und die Lösung färbt sich gelb. Nach dem Abfiltriren des Jodsilbers fällt man mit Wasser die Verbindung in Form weisser Krystalle aus. Derselbe Schmelzpunkt, das gleiche Verhalten gegen Lösungsmittel und die Analyse bewiesen die Identität der Körper.

0.1229 g Sbst.: 12.5 ccm N (27°, 745 mm).

$C_{18}H_{18}N_2O$. Ber. N 10.17. Gef. N 10.11.

Da uns bisher nur wenig der Substanz zur Verfügung stand, haben wir dieselbe noch nicht näher untersucht, werden aber bald eingehender hierüber berichten.

Auch das Homologe des Benzamidins, das *p*-Tolenylamidin, wirkt leicht und in derselben Weise auf Dibrom- resp. Dichlor-Ketone ein.

Phenacal-*p*-Tolenylamidin, $C_6H_5.CO.CH:N.C(:NH).C_6H_4.CH_3$.

5 g salzsaures *p*-Tolenylamidin wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge versetzt und die freie Base mit Aether ausgeschüttelt. Zu der mit Aetzkalk getrockneten ätherischen Lösung wurden 2.8 g Dibromacetophenon gegeben. Sofort trat lebhafte Reaction ein; der Aether begann ohne Wärmezufuhr zu sieden und die Flüssigkeit trübte sich. Nachdem die Reaction gemässigter wurde, musste zur Beendigung derselben noch zwei Stunden am Rückflusskühler erwärmt werden. Alsdann wurde der Aether vertrieben, die Reactionsmasse mit Chloroform aufgenommen und abermals kurze Zeit am Rückflusskühler erwärmt. Hierbei schied sich das gesuchte Derivat in weissen Krystallen ab. Nach dem Abfiltriren wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Das Phenacal-*p*-Tolenylamidin krystallisirt in weissen, derben Krystallen, die sich leicht in Aether und Alkohol, schwer in Benzol lösen, in Wasser aber unlöslich sind. Schmp. 220°.

0.1136 g Sbst.: 0.3199 g CO_2, 0.0543 g H_2O. — 0.1170 g Sbst.: 12.0 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{16}H_{14}N_2O$. Ber. C 77.12, H 5.22, N 11.24.

Gef. » 76.80, » 5.31, » 11.62.

Das salzsaure Salz dieser Base schmilzt bei 111° und krystallisirt aus Alkohol in weissen Nädelchen.

p-Tolacal-*p*-Tolenylamidin, $CH_3.C_6H_4.CO.CH:N.C(:NH).C_6H_4.CH_3$, erhielten wir wie vorher angegeben. Man wendet auf 5 g salzsaures *p* Tolenylamidin 3 g Dibrommethyltolylketon an. Auch

hier tritt die Reaction ohne äussere Wärmezufuhr lebhaft ein. Aus Alkohol krystallisirt diese Verbindung in weissen Kryställchen, die bei 240° schmelzen.

0.1129 g Sbst.: 0.3210 g CO_2, 0.0698 g H_2O. — 0.0822 g Sbst.: 7.5 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{17}H_{16}N_2O$. Ber. C 77.28, H 6.06, N 10.60.
Gef. » 77.54, » 6.27, » 10.4.

Phenylhydrazin wirkt leicht auf die letztgenannten Substanzen unter Bildung von Phenylhydrazonen ein. Verschiedene Versuche, aus dem Phenacal- resp. Tolacal-Benzamidin durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Hydrazinhydrat ringförmige Verbindungen zu erhalten, ergaben bisher negative Resultate.

Mit eingehenden Versuchen in dieser Richtung sind wir jedoch noch beschäftigt.

462. F. Kunckell und R. Bauer: Einwirkung von Benzamidin auf einige aromatische Aldehyde.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August 1901).

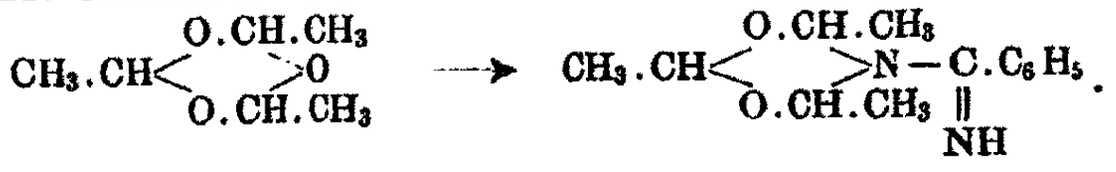
Vor mehreren Jahren hat Pinner[1]) die Einwirkung einiger Aldehyde auf Benzamidin studirt. Er fand, dass die Reaction der verschiedenen Aldehyde auf Benzamidin verschiedenartig sei und sagt: Während man bei der stark basischen Natur der Amidine eine leicht und glatt verlaufende Reaction im Sinne der Gleichung:

$$R.CHO + H_2N.C(:HN).R = H_2O + R.CH:NC(:NH).R$$

erwarten sollte, entstehen in Folge secundärer Reactionen meist andere Verbindungen. Durch Einwirkung von reinem, frisch destillirtem Acetaldehyd auf freies, in Alkohol-Aether gelöstes Benzamidin bildet sich nach Pinner unter starkem Erwärmen nach tagelangem Stehen des Gemisches eine Verbindung aus einem Molekül Paraldehyd und einem Molekül Benzamidin unter Abspaltung von Wasser.

$$C_7H_8N_2 + C_6H_{12}O_3 = C_{13}H_{18}N_2O_2 + H_2O.$$

Der Aldehyd geht bei dieser Reaction zunächst in den trimolekularen Zustand über und der entstandene Paraldehyd vereinigt sich mit dem Amidin unter Wasserabspaltung, sodass der Verbindung folgende Constitution zukommt:



[1]) Pinner, die Imidoäther und ihre Derivate, S. 170.

Formaldehyd aber wirkt in anderer Weise ein. Hierbei wird fast nur Methylendibenzamid, $CH_2(NH.CO.C_6H_5)_2$, erhalten. Bei der Reaction von Benzaldehyd auf Benzamidin, erhielt Pinner zwei Substanzen, eine bei 175° und eine bei 231° schmelzende.

Die niedrig schmelzende Verbindung hält er für ein dimolekulares Benzonitril, $C_6H_5.C\begin{matrix}<N\\N>\end{matrix}C.C_6H_5$, entstanden aus Benzal-benzamidin in Folge von Oxydation durch den Luftsauerstoff:

$$C_6H_5.C\begin{matrix}<NH\\N:CH.C_6H_5\end{matrix} + O = H_2O + C_6H_5.C\begin{matrix}<N\\N>\end{matrix}C.C_6H_5 .$$

Die bei 231° schmelzende Substanz ist trimolekulares Benzonitril (Kyaphenin).

Da uns die vorstehende Abhandlung zeigte, dass Dibromketone der Zusammensetzung $R.CO.CHBr_2$ leicht unter Austritt zweier Moleküle Bromwasserstoffsäure und Bildung von Phenacal- resp. Tolacal-Amidinen einwirken, wiederholten wir die Reaction Pinner's mit geringer Abänderung. Es gelang uns so leicht, wie im experimentellen Theil beschrieben ist, unter genauer Einhaltung der Vorschrift Benzal-Benzamidin in reichlicher Menge zu erhalten.

Dass hier nur die Verbindung $C_6H_5.C(:NH).N:CH.C_6H_5$ vorliegen kann und nicht ein dimolekulares Benzonitril, wird einestheils durch die Bildung eines salzsauren Salzes und anderentheils durch die Ersetzbarkeit eines Wasserstoffatomes durch Silber bewiesen.

Experimenteller Theil.

10 g salzsaures Benzamidin wurden in wenig Wasser gelöst, durch Versetzen mit Natronlauge das Benzamidin in Freiheit gesetzt und dieses mit ungefähr 25 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wurde mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Zu dieser Lösung wurden 2 g frisch destillirter Benzaldehyd, ebenfalls in Chloroform gelöst, gegeben und die Mischung 2—3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Ein beim Vermischen der Lösungen entstehender Niederschlag muss abfiltrirt werden. Der Beginn der Reaction macht sich durch Gelbfärben der Lösung bemerklich. Nach dieser Zeit wurde das Chloroform auf dem Wasserbade verjagt und das zurückbleibende gelbe Oel mit Wasser tüchtig ausgewaschen. Es erstarrt dann beim Reiben mit dem Glasstab. Zum Entfernen der letzten Spuren von Benzaldehyd wurde die Masse längere Zeit mit Wasser ausgekocht, alsdann in Alkokol gelöst und mit Thierkohle behandelt. Aus Alkohol erhält man das Benzal-Benzamidin, $C_6H_5.CH:N.C(:NH).C_6H_5$, in kleinen Nädelchen. Aus Benzol scheiden sich wasserhelle Nadeln aus, die bei 175° schmelzen.

0.1295 g Sbst.: 0.3852 g CO_2, 0.0680 g H_2O. — 0.1397 g Sbst. (nach Messinger verbrannt): 0.4138 g CO_2. — 0.1484 g Sbst.: 18.4 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{14}H_{12}N_2$. Ber. C 80.78, H 5.75, N 13.48.
Gef. » 81.12, 80.78 (nach M.), » 5.83, » 13.77.

Zum Gelingen dieser Reaction ist es unbedingt erforderlich, nie Benzaldehyd im Ueberschuss zu verwenden. Es scheidet sich sonst ein gallertartiger, weisser Niederschlag ab, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser bei 235° schmilzt.

Dass der bei 175° schmelzende Körper nur Benzal-Benzamidin sein kann, beweist die Bildung eines Silbersalzes; denn wäre, wie Pinner annimmt, eine Oxydation des Benzal-Benzamidins eingetreten, so würde die Substanz kein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom enthalten.

Zur Darstellung des Silbersalzes, $C_6H_5.C(:NAg).N:CH.C_6H_5$, bringt man zu einer Lösung von 1 g der bei 175° schmelzenden Substanz in Alkohol eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silber. Es scheidet sich sofort ein weisser, käsiger Niederschlag aus, der zuerst mit destillirtem Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen wird.

0.2166 g Sbst.: 0.0735 g Ag.
$C_{14}H_{11}N_2Ag$. Ber. Ag 34.28. Gef. Ag 33.93.

Durch Einwirkung von Benzalchlorid in Chloroformlösung auf Benzamidin erhält man ebenfalls das bei 175° schmelzende Benzal-Benzamidin.

Das Benzal-Benzamidin liefert als schwache Base mit Salzsäure in ätherischer Lösung ein salzsaures Salz. Dasselbe schmilzt bei 274° und krystallisirt aus Alkohol (mit Salzsäure angesäuert) in kleinen Nädelchen.

0.0992 g Sbst.: 0.0572 g AgCl.
$C_{14}H_{13}N_2Cl$. Ber. Cl 14.54. Gef. Cl 14.21.

Einwirkung von Salicylaldehyd auf Benzamidin.

Zu einem Mol.-Gew. in Chloroform gelöstem Benzamidin giebt man die molekulare Menge frisch destillirten Salicylaldehyds, erwärmt 4 Stdn. auf dem Wasserbade und verjagt dann das Chloroform. Nach dem Verdunsten blieb eine feste krystallinische Masse, die in Benzol gelöst wurde. Aus diesem Lösungsmittel schieden sich kleine, weisse Kryställchen ab, die sich schwer in Alkohol, leicht in Benzol und garnicht in Wasser lösen. Schmp. 185°.

0.1300 g Sbst.: 0.3570 g CO_2, 0.0630 g H_2O. — 0.1084 g Sbst.: 0.2976 g CO_2, 0.0563 g H_2O. — 0.1181 g Sbst.: 12.6 ccm N (12°, 761 mm).

$C_{14}H_{12}N_2O$. Ber. C 75.00, H 5.35, N 12.50.
Gef. » 74.88, 74.90, » 5.39, 5.77, » 12.67.

Nach diesen Analysen ist die Verbindung

$$C_6H_5.C(:NH).N:CH.C_6H_4.OH$$

entstanden.

Diese Constitution wird durch die Bildung eines Silbersalzes bewiesen. Das Silbersalz bildet sich auf schon angegebene Weise als weisser flockiger Niederschlag, der mit Alkohol und Wasser ausgewaschen werden muss:

0.1333 g Sbst.: 0.0423 g Ag.

$C_{14}H_{11}N_2OAg$. Ber. Ag 32.62. Gef. Ag 32.1.

Auch das *o*-Oxybenzal-Benzamidin ist eine schwache Base. Es bildet ein bei 155° schmelzendes salzsaures Salz, das sich in Alkohol leicht löst. Zur Darstellung des Salzes muss die Base in wasserfreiem Benzol gelöst und diese Lösung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt werden.

0.3000 g Sbst.: 0.1689 g AgCl.

$C_{14}H_{13}N_2OCl$. Ber. Cl 13.72. Gef. Cl 13.92.

Das entsprechende Platindoppelsalz bildet goldgelbe, glänzende Nadeln, die bei 215° schmelzen.

0.1070 g Sbst.: 0.0236 g Pt.

$C_{28}H_{26}N_4O_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.64. Gef. Pt 22.1.

Leichter als Benzaldehyd und Salicylaldehyd wirkt Benzoyl-Formaldehyd, $C_6H_5.CO.CHO$, auf Benzamidin ein. Es scheint demnach, dass eine elektronegative Gruppe, mit der Aldehydgruppe in Bindung stehend, die Reaction fördert. Den Benzoyl-Formaldehyd erhielten wir aus Acetophenon [1]) nach von Pechmann.

Eine aus 5 g salzsaurem Benzamidin nach Zusatz von Alkali durch Ausschütteln mit Chloroform gewonnene Lösung des freien Benzamidins wurde mit 1.5 g Benzoyl-Formaldehyd versetzt. Sofort trat die Reaction ein, und unter Erwärmen schied sich ein gelbes Oel ab, dass nach kurzer Zeit fest wurde. Auch hier wird durch längeres Erhitzen die Reaction vollendet. Nach dem Verdunsten des Chloroforms wurde die zurückbleibende feste Masse aus Alkohol umkrystallisirt. Das entstandene Product scheidet sich in weissen Krystallen ab und schmilzt bei 224°. Es hatte sich mithin das

Phenacal-Benzamidin, $C_6H_5.C(:NH):N:CH.CO.C_6H_5$,

gebildet, welches wir schon durch Einwirkung von Dibromacetophenon auf Benzamidin erhalten hatten.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

[1]) Diese Berichte 20, 2904 [1887].

463. K. A. Hofmann und Eduard Strauss: Ueber das radioactive Blei.

(3. Mittheilung.)

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. August 1901.)

Wir haben früher[1]) gezeigt, dass man aus verschiedenen uranhaltigen Mineralien nach den geläufigen analytischen Methoden Bleisulfat erhält, das ausser der Radioactivität noch viele chemische Eigenschaften besitzt, welche auf die Anwesenheit neuer Grundstoffe hinweisen. Hierfür haben wir neuerdings vielfache Bestätigung erfahren; doch müssen wir uns, der Uebersichtlichkeit halber, in dieser Mittheilung darauf beschränken, die Darstellungsweise und die Eigenschaften des die Activität bedingenden Stoffes zu beschreiben. Um das Verständniss zu erleichtern, wollen wir die wichtigsten Resultate in kurzer Fassung voranstellen und dann die ausführliche Beschreibung der Versuche in derselben Ordnung anschliessen.

1. Radioactives Blei findet sich im Bröggerit, Cleveït, Uranpecherz, Alvit, Samarskit aus Norwegen, Uranglimmer, Euxenit von Hitteroë, aber nicht in dem mit diesem nahe verwandten Aeschynit vom Ural.

2. Die active Substanz wird wie das Blei aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, bildet ein unlösliches Sulfat und Chromat, ist als Chlorid und Nitrat in reinem Wasser, ebenso in Kalilauge löslich und wird durch Ammoniumcarbonat gefällt. Zur Trennung vom Blei fällt man die Chloridlösung mit reinem Kochsalz, wobei der active Stoff grösstentheils in Lösung bleibt, oder man übergiesst das Chlorid mit 3-procentiger Salzsäure und leitet Schwefelwasserstoff ein. Die neue Substanz geht dabei in Lösung, da die freie Säure die Bildung des Sulfides verhindert, während das Blei grösstentheils als Sulfid zurückbleibt.

Das Chromat wird auch durch wiederholtes Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure nicht zersetzt, zum Unterschiede von Bleichromat.

3. Die ursprüngliche Activität des aus den erwähnten Mineralien nach der unten beschriebenen Methode dargestellten Bleisulfats beruht auf der Anwesenheit der von uns entdeckten, neuen, activen Substanz und kann nicht durch Beimengung oder Induction von Radium, Polonium, Actinium verursacht sein, da künstliche Gemische von gewöhnlichem Bleisalz mit diesen Leuchtstoffen durch die von uns gebrauchten

[1]) Diese Berichte 33, 3126 [1900]; 34, 8, 907 [1901].

Isolirungsmethoden vollständig zerlegt werden und inactives Bleisulfat liefern.

4. Die ursprüngliche Activität erlischt nach ca. 6 Monaten und lässt sich dann wieder durch Kathodenstrahlen[1]) erwecken.

5. Auf das Elektroskop wirken die verschiedenartigsten Verbindungen des radioactiven Bleies annähernd gleich stark; auf die photographische Platte wirkt durch Aluminium ebenso wie durch Glas nur das Sulfat; dieses wird besonders kräftig durch Abrauchen mit Salpetersäure und Schwefelsäure, sowie durch 15-stündiges Erhitzen auf 450° bei Luftzutritt.

6. Die photographische Wirkung unseres nach dem unten folgenden Verfahren dargestellten Sulfates übertrifft die von frisch bereitetem Wismuthoxychlorid aus Pechblende (Polonium) und erreicht die Stärke des aus diesem selben Mineral ausgeschiedenen Baryumsulfates (radiumhaltig).

Dagegen ist die Wirkung unseres Sulfates auf das Elektroskop viel geringer als die der photographisch weniger kräftigen Poloniumpräparate. Ein Poloniumoxychlorid, das nur halb so stark die Platte schwärzte, entlud das Elektroskop viermal so rasch als das damit verglichene Radiobleisulfat. Daraus folgt, dass die photographisch nachweisbare Strahlung nicht identisch ist mit dem die Zerstreuung elektrischer Ladungen herbeiführenden Agens.

Experimenteller Theil.

Radioactives Bleisulfat haben wir neuerdings aus einer grösseren Anzahl von uranhaltigen Mineralien abgeschieden und von übereinstimmendem, chemischem und physikalischem Verhalten befunden. Bröggerit und Cleveït enthalten am meisten wirksame Substanz, dann folgen Uranpecherz, Uranglimmer, Euxenit von Hitteroë, Alvit und Samarskit. Vom Alvit hat uns die Firma de Haën die nach dem Aufschliessen mit Schwefelsäure ungelöst zurückbleibenden Sulfate freundlicher Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier unseren Dank aussprechen. Zur Darstellung von Radiobleisalz eignen sich besonders die Sodafällungen der Urannitratmutterlaugen. Hiervon hat uns Hr. Dr. Julius Bidtel in Meissen 10 kg überlassen, was uns zu besonderem Dank verpflichtet. Diese Sodafällungen enthalten Arsensäure, Kupferoxyd, Bleioxyd (radiobleihaltig), Wismuthoxyd (poloniumhaltig), Eisenoxyd, Kalk und Baryumcarbonat (radiumhaltig). Von seltenen Säuren fanden wir noch Molybdän- und Vanadin-Säure. Durch Erhitzen mit Salzsäure, Abrauchen mit Schwefelsäure und Auswaschen mit schwefelsaurem Wasser erhält man bequem Blei-, Calcium-

[1]) Die Versuchsanordnung siehe diese Berichte 34, 907 [1901].

und Baryum-Sulfat ziemlich frei von den übrigen vorerwähnten Stoffen des Rohmaterials. Das Sulfatgemisch wird unter Wasser fein zerrieben und mit Schwefelammonium wiederholt ausgezogen. Darauf dampft man mit Salzsäure wiederholt ein, bis das Sulfid grösstentheils zersetzt ist. Unvollständig angegriffen wird hierbei das Sulfid des früher[1]) von uns erwähnten, gefärbten, noch nicht näher untersuchten Elementes, während das Radiobleisulfid auch durch verdünnte Salzsäure rasch in Chlorid verwandelt wird. Darauf kann man auch ein Verfahren gründen, um die Hauptmenge der activen Substanz von Blei, Kupfer, Wismuth etc. zu trennen. Uebergiesst man nämlich das nach vorstehender Angabe hergestellte Chlorid, etwa 150 g, mit 3000 ccm Wasser und 240 ccm reiner, rauchender Salzäure und leitet dann mehrere Stunden lang Schwefelwasserstoff ein, so bleibt ein Gemisch von Chlorblei mit Bleisulfid, Wismuth- und eventuell Kupfer-Sulfid ungelöst, während das Radiobleichlorid nahezu vollständig in Lösung geht, allerdings noch begleitet von gewöhnlichem Bleichlorid.

Da aber bei grösseren Flüssigkeitsmengen das Arbeiten mit Schwefelwasserstoff sehr unangenehm und lästig ist, so verdient das folgende Verfahren den Vorzug.

Das Chloridgemenge wird für 100 g mit 500 ccm 15-procentiger reiner Kochsalzlösung (schwefelsäurefrei) und 1 ccm rauchender Salzsäure erhitzt und dann erkalten gelassen. Beim Filtriren bleibt fast alles Chlorblei zurück, während das Radiobleichlorid in Lösung geht. Doch empfiehlt es sich, das Extrahiren mit Kochsalzlösung zu wiederholen. Die Filtrate verdünnt man mit Wasser[2]) auf das doppelte bis dreifache Volumen und fällt dann mit Schwefelwasserstoff. Das Sulfid wird mit 1-procentiger Salzsäure, dann mit Schwefelammonium gewaschen, zur vollständigen Reinigung wieder in Chlorid verwandelt, erneut mit Kochsalzlösung extrahirt und wieder als Sulfid gefällt.

Alsdann dampft man mit Salzsäure und danach mit Salpetersäure und Schwefelsäure ein, wäscht mit verdünnter Schwefelsäure aus und erhitzt den Rückstand nach Zugabe einiger Tropfen Schwefelsäure und Salpetersäure auf 450° während mehrerer Stunden. Ueber die chemische Zusammensetzung solcher Präparate haben wir schon früher[3]) einige Mittheilungen gemacht, und wir werden diese demnächst vervollständigen. Hier seien nur die physikalischen Eigenschaften ausführlich besprochen.

[1]) Diese Berichte 34, 909 [1901].

[2]) Die Anwesenheit von Chlornatrium erschwert die Fällung von Radiobleichlorid und auch von gewöhnlichem Bleichlorid durch Schwefelwasserstoff sobald ein wenig (ca. 1.2 pCt.) freie Salzsäure vorhanden ist.

[3]) Diese Berichte 34, 8 [1901] und 34, 907 [1901].

Das Sulfat wirkt auf die photographische Platte durch Glas, Aluminium, Kautschuk, Luft, Papier sehr kräftig und zwar stärker als das Wismuthoxychlorid (Polonium), das aus demselben Ausgangsmaterial gleichzeitig abgeschieden wurde. Aber die entladende Wirkung am Elektroskop ist bei den Poloniumpräparaten erheblich stärker als bei dem photographisch wirksameren Radiobleisulfat.

Um dieses mit den bekannten Phosphoren (speciell Balmain'scher Leuchtmasse) zu vergleichen, exponirten wir unser Sulfat 2 Monate lang unbedeckt dem directen Tageslichte, konnten aber weder eine Verstärkung noch eine Schwächung der photographischen Activität wahrnehmen. Daraus wie aus der Durchdringung von Aluminiumblech folgt die Verschiedenheit unserer Erscheinung von der längst bekannten Phosphorescenz der Erdalkalisulfide. Unser Sulfat sendet Becquerel-Strahlen aus.

Die Anwesenheit von Radium oder Polonium ist zwar nach der Darstellungsweise ausgeschlossen, doch haben wir ein gegen die Platte bereits geprüftes Präparat aus Cleveït nochmals in der beschriebenen Weise gereinigt und fanden dann die Wirkung sogar verstärkt, weil durch die abermalige Extraction des Chlorides mit Kochsalzlösung noch ein wenig inactives Bleichlorid entfernt worden war. Indessen bleibt immer noch der Einwand, dass unsere analytischen Methoden ungenügend seien, um Radium (verhält sich wie Baryum) und Polonium (verhält sich wie Wismuth) vom Blei absolut vollständig zu trennen.

Doch haben wir auf folgende Weise sicher bewiesen, dass die Activität, wie sie den Radiobleipräparaten anhaftet, nicht von derartigen Beimischungen herrühren kann.

Wir fanden, dass radiumhaltiges Bleisulfat die Platte anders belichtet als unser Sulfat. Legt man von beiden etwa gleiche Mengen auf die Glasseite der Platte (natürlich im Dunkeln), exponirt gleich lange und entwickelt alsdann, so erscheint die Schwärzung bei radiumhaltigem Sulfat zuerst auf der Oberfläche der Bromsilbergelatineschicht, also an der der Substanz entfernter gelegenen Seite der Schicht, während bei unserem Sulfate die Schwärzung an der dem Glase anliegenden Seite zuerst auftritt. Die Radiumstrahlen durchdringen also die empfindliche Schicht leichter als die Radiobleistrahlen.

Mischt man sehr stark actives Radiumchlorid (aus den Präparaten de Haën's hergestellt) mit dem dreifachen Gewicht Chlorblei, so erhält man einfach durch Krystallisiren aus schwach salzsaurer Lösung Chlorbleikrystalle, die für sich und auch nach Umwandlung in Sulfat inactiv sind; aus der Mutterlauge erhielten wir durch Fällen mit Schwefelwasserstoff und sorgfältiges Auswaschen mit schwach salzsäurehaltigem Wasser Schwefelblei, das als Sulfat keine Wirkung auf die Platte zeigte.

Ebenso entstand aus einem Gemisch von Poloniumchlorid (direct vor dem Versuch stark activ!) mit gewöhnlichem Chlorblei nach dem Ausziehen mit reinem Wasser, Fällen mit Schwefelwasserstoff, Ueberführung in Sulfat und Waschen mit verdünnter Schwefelsäure ein Bleisulfat ohne photographische Wirksamkeit.

Durch diese Versuche ist bewiesen, dass weder eine Beimengung, noch eine Induction von Radium oder Polonium die ursprüngliche Activität unseres Radiobleisulfates bewirkt.

Ganz auffallend unterscheidet sich unser Radioblei von Radium, Polonium, Actinium dadurch, dass es nur als Sulfat von der beschriebenen Darstellungsweise auf die Platte wirkt.

Das aus stark activem Sulfat bereitete Sulfid, Chlorid, Chromat, Jodid, Carbonat, Oxyd ist photographisch wirkungslos; doch entsteht aus solchen Verbindungen durch Zurückführung in Sulfat wieder ein Präparat von der anfänglichen Stärke. Das Chromat des Radiobleies wird nur dann in Sulfat verwandelt, wenn man mit Schwefelammonium digerirt, den Rückstand mit Salzsäure und Schwefelsäure eindampft und mit verdünnter Schwefelsäure das Chromisalz auszieht. Zwei in dieser Weise aus intermediärem inactivem Chromat hergestellte Sulfate erwiesen sich nach dem Abrauchen mit etwas Salpetersäure und Schwefelsäure und Erhitzen auf 450° so wirksam wie zuvor.

Wie empfindlich übrigens die photographische Activität unserer Substanz ist, folgt daraus, dass eine auch nur theilweise Ueberführung in Sulfid durch Erhitzen mit etwas Schwefel im offenen Rose-Tiegel die erwähnte Wirksamkeit aufhebt. Lässt man solches oder auch durch Digeriren mit Schwefelammonium bereitetes unwirksames Sulfid mehrere Wochen lang liegen und verwandelt es dann in Sulfat, so ist dieses wieder activ.

Höchst auffallend ist die in drei Versuchen erwiesene Thatsache, dass durch längeres Erhitzen (15 Stunden lang) auf 450° die photographische Activität erheblich gesteigert werden kann.

Was aber dem Vorhergehenden entsprechend für diese Eigenschaft gilt, darf man ja nicht übertragen auf die Fähigkeit, elektrische Ladungen zu zerstreuen. Am Elektroskop fanden wir keinen Unterschied zwischen Sulfat, Sulfid, Jodid, Chlorid, Chromat, Carbonat, während gegen die photographische Platte nur das Sulfat wirksam ist.

Für Radium- und Polonium-Präparate ist bekannt, dass ihre photographische Wirksamkeit in den verschiedensten Verbindungen annähernd die gleiche ist; wir überzeugten uns, dass ein und dasselbe Poloniummaterial als Oxychlorid und Sulfid gleich wirksam war.

Dies ist ein wichtiger Unterschied zwischen den länger bekannten Leuchtelementen der Pechblende und unserem Radioblei. Da dieses nur als Sulfat photographisch wirksam ist, in allen ver-

schiedenartigsten Verbindungen aber gleichmässig auf das Elektroskop wirkt, so kann die auf der photographischen Platte nachweisbare Strahlung unmöglich auch die Zerstreuung der elektrischen Ladung bewirken. In Uebereinstimmung mit den neuesten physikalischen Forschungen über die Thorstrahlung und über die Entladung des Elektroskops in höheren Luftschichten könnte man denken, dass den radioactiven Elementen ein feiner, vielleicht kaum wägbarer Stoff anhaftet, der allmählich ausströmt und dabei elektrische Ladungen zerstreuen kann und der secundär beim Abdissociiren Schwingungen erregt, die als Strahlung photographischen Effect haben. Dass unser Radiobleisulfat, nachdem es allmählich unwirksam geworden ist, durch Kathodenstrahlen reactivirt wird, könnte dann leicht erklärt werden durch die Annahme, dass die Kathodenstrahlen den erwähnten Stoff wieder zuführen. Wir müssen aber doch einwenden, dass die Activität unseres Radiobleisulfates durch 15-stündiges Erhitzen auf 450° nur gesteigert wurde und dies spricht gegen die Annahme eines flüchtigen abdissociirbaren Stoffes. Wir halten es für wahrscheinlich, dass innerhalb der Atome radioactiver Stoffe Vorgänge sich abspielen, die nach aussen hin Strahlen verschiedener Wellenlänge, damit verschiedener Absorbirbarkeit und also auch verschiedener Wirksamkeit senden.

Unsere Versuche, ältere, unwirksam gewordene Radiobleisulfatproben durch Kathodenstrahlen wieder zu activiren, haben neuerdings nur Bestätigungen unserer früheren[1]) diesbezüglichen Mittheilung ergeben. Eine umfangreichere Untersuchung in diesem Gebiete können wir erst später durchführen, da die weitaus grösste Menge unseres Radiobleisulfates erst neuerlich aus den Abfällen und Mineralien abgeschieden wurde und deshalb noch stark primäractiv ist.

Zur analytischen Charakteristik des Radiobleis wollen wir schliesslich hier noch einige Beobachtungen anfügen. Ausser durch die Fällbarkeit mit Schwefelwasserstoff aus schwach saurer Lösung und die Unlöslichkeit des Sulfates in verdünnter Schwefelsäure, schliesst sich das Radioblei dem gewöhnlichen Blei auch an im Verhalten der Salze gegen Kalilauge. Der active Stoff geht durch Kalilauge vollständig in Lösung und fällt daraus durch Schwefelwasserstoff wieder aus.

Dampft man das Nitrat zur Wasserbadtrockne ein und zieht dann mit reinem Wasser aus, so geht das Radiobleinitrat vollkommen in Lösung und wird daraus durch überschüssiges Ammoniumcarbonat bis auf Spuren wieder ausgeschieden.

Das neutrale Chlorid ist in 96-procentigem Sprit unlöslich wie das Bleichlorid.

Unterschiede im Verhalten von gewöhnlichem Blei und Radioblei bestehen, wie schon erwähnt[2]), bei dem Chromat in Bezug auf die

---

[1]) Diese Berichte **34**, 407. [2]) cf. S. 3037.

Zersetzbarkeit durch verdünnte Schwefelsäure. Die Chloride unterscheiden sich durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in Kochsalzlösung[1]). Die Sulfide, aus den Sulfaten mit Schwefelammonium dargestellt, werden durch rauchende Salzsäure verschieden schnell zersetzt. Gewöhnliches Bleisulfid bleibt unter der Säure bei Zimmertemperatur längere Zeit bräunlichgrau, das Radiobleisulfid wird sofort weiss. Bleisulfat leuchtet unter der Einwirkung der Kathodenstrahlen mit blauem Lichte, das radioactive Sulfat strahlt hierbei hellblau und phosphorescirt nachträglich.

Die sehr stark activen Sulfate färben sich beim Erhitzen auf 500° unter Luftzutritt intensiv rosa, fast wie Erbinoxyd. Auch die Krystalle des Chlorides färben sich öfters schön rosa; aber hier wie bei dem Sulfat können wir noch nicht angeben, unter welchen Bedingungen diese Erscheinung mit Sicherheit auftritt. Von acht Proben des Sulfates, die sonst keine Verschiedenheit erkennen liessen, blieben zwei ungefärbt.

---

464. Alfred Stock und Martin Blix: Ueber das Borimid, $B_2(NH)_3$.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. August 1901.)

Den Gegenstand der folgenden Mittheilung bilden eine Reihe bemerkenswerther Reactionen, welche uns die Einwirkung von wasserfreiem Ammoniak auf das kürzlich beschriebene[2]) Borsulfidsulfhydrat, B_2S_3, H_2S, ergab.

Das Borsulfidsulfhydrat stellten wir nach der früher gegebenen Vorschrift dar, doch setzten wir, um möglichst bromfreies Ausgangsmaterial zu erhalten, das Einleiten des Schwefelwasserstoffes in die Borbromidlösung 10—12 Tage fort.

Warum die Reaction zwischen Borbromid und Schwefelwasserstoff, welche zu Beginn äusserst lebhaft ist, sich gegen das Ende hin so ausserordentlich verlangsamt, wird durch die Beobachtung erklärt, dass krystallisirte Verbindungen von einem Molekül Borsulfid mit einem Molekül Borhalogen existiren, in welchen das Letztere nur schwer durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen ist. So erhält man die Verbindung B_2S_3, BBr_3 mit grösster Leichtigkeit, wenn man Borsulfidsulfhydrat in überschüssigem Borbromid auflöst und im Vacuum zur Trockne eindampft. Der Körper B_2S_3, BBr_3 hinterbleibt dann

[1]) S. 3035.

[2]) Stock und Poppenberg, diese Berichte 34, 399 [1901].

in farblosen Krystallen, welche etwas oberhalb 100° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen in ihre Componenten zerfallen. Dasselbe findet statt, wenn man die Lösung in Schwefelkohlenstoff längere Zeit kocht, indem mit den Schwefelkohlenstoffdämpfen Borbromid entweicht. Die oben angegebene Zusammensetzung folgt aus den Analysen:

B_2S_3, BBr_3. Ber. B 8.95, S 26.03, Br 65.02.
Gef. » 9.07, 9.19, » 26.47, 26.51, » 65.00, 64.83.

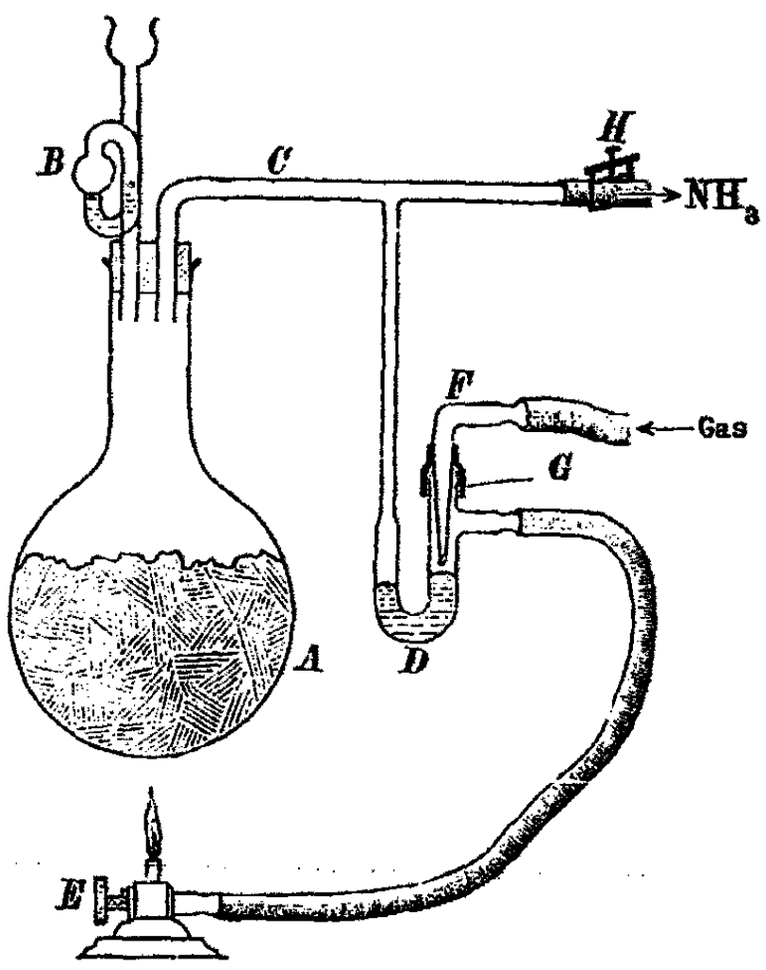
Wir haben auch eine entsprechende Verbindung mit Borchlorid dargestellt, welche ebenfalls schön krystallisirt. Auch bei ihr weisen die Analysenzahlen auf die Zusammensetzung B_2S_3, BCl_3 hin, obgleich der Gehalt an Borchlorid wegen der leichteren Flüchtigkeit des Letzteren meist um einige Procente hinter dem durch die Formel geforderten zurückbleibt.

Durch die Bildung dieser krystallisirten Doppelverbindungen wird es klar, warum die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Borbromid direct, d. h. ohne Anwendung eines Lösungsmittels, nicht zu halogenfreien Körpern führt. Und dass derselbe Umstand auch beim Arbeiten mit einer Schwefelkohlenstoff-Borbromidlösung die Reaction sehr verlangsamt, geht besonders aus folgendem Versuche hervor. Als wir wenig Borbromid in viel Schwefelkohlenstoff lösten und bei 0° Schwefelwasserstoff einleiteten, entwichen zunächst dicke Bromwasserstoffdämpfe. Nach etwa $1^1/_2$-stündigem Einleiten liess die Bromwasserstoffbildung in augenfälliger Weise nach. Als wir nun das Einleiten von Schwefelwasserstoff unterbrachen, die Lösung zur Trockne verdampften und den Rückstand analysirten, fanden wir noch einen Bromgehalt von 60.88 pCt.; es lag also noch grösstentheils die Doppelverbindung B_2S_3, BBr_3 vor, für welche, wie oben angeführt, 65.02 pCt. Brom berechnet sind. So ist es verständlich, dass erst nach etwa 10-tägigem Einwirken von Schwefelwasserstoff bei der Siedetemperatur des Schwefelkohlenstoffes das Brom völlig ausgetrieben ist.

Bevor wir mit der Beschreibung unserer eigentlichen Versuche beginnen, wollen wir noch einige Worte über die Arbeitsweise, speciell über die Darstellung des Ammoniaks sagen, das wir in grossen Mengen benöthigten. Da wir häufig 10 — 20 ccm flüssiges Ammoniak auf verhältnissmässig wenig Substanz einwirken lassen mussten, so kam es besonders darauf an, dass das verwendete Ammoniak rein und vor Allem trocken war. Hugot, der bei seinen Arbeiten über Reactionen mit Natriumammonium gleichfalls trocknes Ammoniak in grossen Quantitäten brauchte, comprimirte[1]) das aus wässriger Ammoniaklösung entwickelte und mit Aetznatron getrocknete Gas in einem speciellen Eisenapparate. Vor jedem Versuche entnahm er eine kleine Quantität und trocknete sie vollständig, indem er das ver-

[1]) Charles Hugot, Ann. de chim. et de phys. [7] **21**, 11 [1900].

flüssigte Ammoniak im Einschlussrohr längere Zeit mit umgeschmolzenem Aetznatron in Berührung liess. Die von uns benutzte Einrichtung ist bedeutend einfacher. Wir entwickelten das Ammoniak aus einem Gemenge von Chlorammonium und Kalk. Wir verwendeten etwa $1^1/_2$ kg Ammoniumchlorid und die entsprechende Menge Marmorkalk. Der Letztere war nicht vollständig gelöscht, sondern nur vorsichtig m soviel Wasser versetzt worden, dass er zu Pulver zerfiel. Bei der Reaction bildet sich ja Wasser, welches neue Mengen gebrannten Kalkes löscht, und man erhält auf diese Weise von vornherein fast trocknes Ammoniak. Das gut durchgearbeitete Gemenge von Salmiak und Kalk wurde in einen 5 Liter-Kolben, *A* (siehe die Figur), gegeben. Dieser trug einen doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch den ein mit Quecksilber abgeschlossenes Sicherheitsrohr *B* und das Gasableitungsrohr *C* gingen. Das Letztere stand durch eine Verzweigung mit dem kleinen nach Art der üblichen Thermoregulatoren construirten Apparate *D* in Verbindung, welcher die Gaszufuhr zum Brenner *E* verringerte, sobald der Druck im Innern des Ammoniakapparates eine gewisse Höhe erreichte und das im U-förmigen Theile von *D* befindliche Quecksilber das Leuchtgaszuleitungsrohr *F* mit Ausnahme des kleinen Nothloches *G* sperrte. Zur Erhitzung des Kolbens verwendet man am besten die hohe leuchtende Flamme, die man erhält, wenn man an einem gewöhnlichen Bunsenbrenner das lange Rohr abschraubt. Der beschriebene Apparat functionirt vorzüglich; durch blosses Oeffnen und Schliessen der Klemmschraube *H* kann man ihm einen rascheren oder langsamen Ammoniakstrom entnehmen. Die oben angegebene Beschickung hält 14 Tage vor, wenn man Tag und Nacht einen mässigen Gasstrom entweichen lässt. Die Geschwindigkeit des Letzteren bleibt wärend dieser Zeit durchaus dieselbe, weil ja stets constanter Druck im Kolben *A* herrschen muss. Das bei *H* entwei-



chende Gas passirte eine mit wenig Glycerin gefüllte Blasenzählflasche, eine Reihe mit Aetzkalk und Natronkalk beschickter Trockenthürme und schliesslich eine ca. 4 m lange, in etwa 20 mm weiten Glasröhren befindliche Schicht Natriumdraht. Das so erhaltene Ammoniak erwies sich als völlig trocken und rein. Um es zu verflüssigen, bedienten wir uns zur Abkühlung des Alkohols und flüssiger Luft. Sollte eine Substanz mit flüssigem Ammoniak zusammengebracht werden, so geschah das stets in Einschlussröhren aus leicht schmelzbarem Glase. Die meisten dieser Röhren hielten Stand, selbst wenn sie mit ihrem Inhalt auf Temperaturen von 100—115° erhitzt wurden. Kam es uns darauf an, die ammoniakalische Lösung von etwa zurückgebliebenem Ungelösten zu trennen, so bedienten wir uns Röhren von der in nebenstehender Abbildung wiedergegebenen Form. Nachdem die Substanz in den unteren Theil *A* hineingebracht und das Ammoniak darin verflüssigt ist, wird in dem kugelförmigen Theil *B* etwas trockner Asbest festgestopft und das Rohr am oberen Ende von *C* geschlossen. Sobald die Lösung eingetreten ist, wird das Rohr umgedreht, so dass *C* nach oben kommt. Beim gelinden Abkühlen von *C* filtrirt dann die ammoniakalische Lösung durch den Asbestpfropf in *C* hinein. Vor dem Oeffnen wurden die Röhren mit flüssiger Luft gekühlt; es herrschte unter diesen Umständen im Innern niemals Ueberdruck. Um das Springen der Druckrohre beim Abkühlen durch die flüssige Luft unmöglich zu machen, empfiehlt es sich, sie zunächst in einen längeren Dewar'schen Cylinder einzuhängen, auf dessen Boden sich nur wenig flüssige Luft befindet. Man vermehrt deren Menge erst, sobald das Rohr die tiefe Temperatur der umgebenden gasförmigen Luft angenommen hat.

Die geschilderte Arbeitsmethode verfolgten wir stets bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen, sodass wir auf sie nicht mehr zurückzukommen brauchen.

Verflüssigt man Ammoniak über dem farblosen krystallisirten Borsulfidsulfhydrat, so tritt nach mehrstündigem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur völlige Lösung ein. Die entstandene Flüssigkeit ist tief gelb gefärbt. Lässt man das Ammoniak nach dem Oeffnen des Rohres bei 0° verdampfen, so hinterbleibt eine gelbe Flüssigkeit, welche beim Erwärmen auf Zimmertemperatur noch viel Ammoniak und Schwefelwasserstoff entweichen lässt; gleichzeitig scheidet sich ein intensiv gelber Körper in schlecht ausgebildeten, zweigartigen Krystallgebilden ab von der Zusammensetzung $B_2S_3, 6\,NH_3$.

$B_2S_3, 6\,NH_3$.	Ber.	B 9.99,	N 38.18,	S 43.59,	H 8.24.
	Gef.	» 9.89, 10.11,	» 38.14, 38.00,	» 43.68, 43.48,	» —

Der Körper zersetzt sich mit Wasser ohne besondere Heftigkeit unter Bildung einer gelben Lösung. Zur Analyse wurden abgewogene

Mengen einmal zur Bor- und Schwefel-Bestimmung durch verdünnte Alkalilösung, ein anderes Mal zur Ammoniakbestimmung durch verdünnte Säure zersetzt. Diese letztere Lösung wurde alkalisch gemacht, das Ammoniak abdestillirt und durch Titration bestimmt. Für die Schwefelbestimmung wurde die alkalische Lösung mit Bromwasser oxydirt und die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat zur Wägung gebracht. Die Borbestimmung erfolgte durch Titration mit Barytlauge unter Mannitzusatz.

Dieser gelbe Körper ist wahrscheinlich identisch mit dem von Moissan [1]) aus Bortrisulfid und Ammoniak erhaltenen, nicht weiter untersuchten, gelben Producte. Merkwürdig ist jedoch, dass sich Borsulfid, welches wir durch Erhitzen des Borsulfidsulfhydrates im trocknen Wasserstoffstrom auf 300° darstellten, im flüssigen Ammoniak nicht oder nur zum kleinen Theile auflöste. Es schien uns ferner, als ob man das gelbe Product, welches Moissan unter den Händen hatte, vorwiegend bei niederer Temperatur erhält; bei Zimmertemperatur liefert die Reaction zwischen gasförmigem Ammoniak und Borsulfid meist heller gefärbte Körper von wechselnder Zusammensetzung.

In der Verbindung B_2S_3, $6\,NH_3$ ist der Schwefel nur noch locker gebunden und sehr geneigt, sich nach der Gleichung:

$$B_2S_3, 6\,NH_3 = 3\,NH_4.SH + B_2(NH)_3$$

als Ammoniumsulfid unter Hinterlassung von Borimid abzuspalten. Die Reaction nach der angegebenen Gleichung beginnt bei 105°; erwärmt man das gelbe B_2S_3, $6\,NH_3$ während mehrerer Stunden auf 115—120° in einem trocknen Wasserstoff- oder Ammoniak-Strom, so bleibt schliesslich ein fast farbloses, lockeres Pulver zurück, Borimid, welches nur noch durch einige Procente Schwefel verunreinigt ist. Ein reineres Product als durch Erhitzen der gelben Verbindung erhält man, wenn man das Borsulfidsulfhydrat bei höherer Temperatur mit Ammoniakgas behandelt. Aber auch unter diesen Verhältnissen ist die Neigung des Borimids, Schwefel zurückzuhalten, so gross, dass es uns erst nach monatelangem Variiren der Versuchsbedingungen gelungen ist, fast schwefelfreie Producte, mit nur $^1/_2$—$^3/_4$ pCt. Schwefel, darzustellen. Wir verfuhren folgendermaassen:

Das Borsulfidsulfhydrat wurde möglichst schnell fein zerrieben und in einem engen U-Rohr im Schwefelsäurebad auf 75° erhitzt. Wenn diese Temperatur erreicht war, liessen wir das Ammoniak in ganz langsamem Strom hinzutreten. Sobald die Hauptreaction beendet war (aus dem an dem offenen Schenkel des U-Rohres aufgesetzten Natron-

[1]) Compt. rend. 115, 207 [1892] schreibt Moissan: Le gaz ammoniac sec se combine au trisulfure de bore avec un grand dégagement de chaleur. Il se forme une poudre jaune qui, par une élévation de température, laisse un résidu blanc fournissant de l'ammoniaque par la potasse aqueuse.

kalkrohr entwich dann Ammoniak), was bei Verarbeitung von etwa 3 g Sulfhydrat 12 — 15 Stdn. dauern muss, erhöhten wir die Temperatur auf 115—120° und leiteten mehrere Tage lang einen rascheren Ammoniakstrom über die Substanz. Will man den Schwefelgehalt noch weiter herabdrücken, so empfiehlt es sich, das Imid aus dem U-Rohre herauszunehmen, schnell ganz fein zu pulvern und noch einmal tagelang bei 115° mit Ammoniak zu behandeln.

Zu Beginn der Operation setzen sich im kälteren Theile des Rohres schön ausgebildete Schwefelammoniumkrystalle ab, die sich bald wieder verflüchtigen. In welcher Form die geringe Menge Schwefel in dem Imid zurückbleibt, konnten wir noch nicht mit Sicherheit ermitteln. Aus Gründen, auf die wir weiter unten zurückkommen, ist es aber wahrscheinlich, dass er als freier elementarer Schwefel vorliegt. Durch siedenden Schwefelkohlenstoff kann er nicht entfernt werden.

Das Borimid, welches man so erhält, ist ein weisses leichtes Pulver von der Zusammensetzung $B_2(NH)_3$. Mit Wasser zersetzt es sich unter starker Erwärmung in Borsäure und Ammoniak; diese Reaction erlaubte es uns, den Stickstoffgehalt des neuen Körpers durch Titration des bei der Zersetzung mit verdünnten Säuren gebildeten Ammoniaks quantitativ zu bestimmen. Die Borsäure und der Schwefel wurden genau so ermittelt, wie es oben für den gelben Körper B_2S_3, $6NH_3$ geschah.

Beim Erhitzen auf 125 — 130° beginnt das Borimid Ammoniak abzugeben und zerfällt bei höherer Temperatur quantitativ nach der Gleichung:

$$B_2(NH)_3 = 2BN + NH_3.$$

Indem wir die Zersetzung einer gewogenen Menge Substanz bei Rothgluth im Porcellanschiffchen ausführten, bot sich uns durch Titration des in verdünnter Säure aufgefangenen Ammoniaks ein Mittel, den Wasserstoffgehalt des Imids direct festzustellen. Der im Apparat verbleibende Rest von Ammoniak wurde bei der Analyse durch einen trocknen Wasserstoffstrom gleichfalls in die Vorlagen getrieben.

Folgendes sind die Zahlen, welche wir so erhielten:

$B_2(NH)_3$.

Ber.	B 32.84,		N 62.69,		H 4.47,		S —	— —
Gef.	» 32.52,	32.53,	» 62.50,	62.56,	» 4.46,	4.49,	» 0.81,	0.51, 0.86.

Die einzelnen Analysen waren selbstverständlich mit Substanzen verschiedener Darstellung ausgeführt worden.

Es gelang uns nicht, ein Lösungsmittel für das Borimid zu finden, welches es nicht zersetzt. Es ist unlöslich in absolutem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Besondere Aufmerksamkeit schenkten wir seinem Verhalten flüssigem Ammoniak gegenüber, da wir hofften,

dass es uns vielleicht durch Ammoniakaufnahme das Boramid liefern würde. Das Borimid ist in Ammoniak unlöslich; als wir es mit flüssigem Ammoniak bei 115° 12 Stdn. lang schüttelten, hatte es sein Aussehen völlig verändert. Der vorher pulverige Körper hatte sein Volumen stark vermehrt und glich dem schleimigen Aluminiumhydroxyd; nach dem Verdampfen hinterblieben dünne Krusten, gleichfalls getrocknetem Thonerdehydrat ähnlich, deren Analysen uns aber heute noch nicht gestatten, Vermuthungen über die Veränderungen auszusprechen, welche das Imid beim Erhitzen mit Ammoniak erleidet. Von einer Umwandlung in das Amid ist dabei aber keinesfalls die Rede.

Mit Salzsäure reagirt das Imid heftig, indem starke Erwärmung stattfindet, und es bildet sich das Chlorhydrat $B_2(NH)_3$, 3HCl. Man erhält es am schönsten als schweres weisses Pulver, wenn man über dem Imid einen Ueberschuss trockner Chlorwasserstoffsäure verflüssigt, das geschlossene Rohr einige Zeit schüttelt und den Ueberschuss der Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt. Das Chlorhydrat wird durch Wasser zersetzt, während es in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ganz unlöslich ist.

$B_2(NH)_3$, 3HCl. Ber. B 12.46, N 23.86, H 3.43, Cl 60.25.
Gef. » 12.71, » 23.36, » — » 60.22, 60.34.

Bei stärkerem Erhitzen des Borimidchlorhydrates verflüchtigen sich Salzsäure und Salmiak, Borstickstoff bleibt zurück:

$$B_2(NH)_3,\ 3HCl = 2BN + NH_4Cl + 2HCl.$$

Eine höchst sonderbare Reaction giebt das Borimid mit einer Lösung von Schwefel in flüssigem Ammoniak, dem von Moissan kürzlich näher untersuchten Sulfammonium [1]). Während, wie wir anführten, das Borimid mit reinem verflüssigtem Ammoniak weiss und ungelöst bleibt, löst es sich, sobald man etwas Schwefel zusetzt und auf 100° erwärmt, leicht mit dunkelblauer Farbe auf. Die Farbe der Lösung hat, zumal in der Wärme, einen Stich in das Violette, ist aber ganz verschieden von der purpurrothen Färbung des Sulfammoniums. Von diesem unterscheidet sich die neue gefärbte Verbindung aber vor allem dadurch, dass sie beim Verdampfen des Ammoniaks sich nicht zersetzt. Es hinterbleibt vielmehr ein tiefblauer, an trockner Luft beständiger, amorpher Körper, dessen Untersuchung uns in der nächsten Zeit beschäftigen soll. Mit eiskaltem Wasser giebt diese blaue Verbindung eine violette Lösung, welche sich beim Stehen langsam, auf Zugabe von Säuren augenblicklich entfärbt. Es scheidet sich dabei Schwefel als Milch ab. Viel haltbarer ist die gleichfalls intensiv violette Lösung der blauen Substanz in wasserfreiem Alkohol; un-

[1]) Compt. rend. **132**, 510 [1901].

löslich ist der Körper in siedendem Schwefelkohlenstoff, durch den, wie wir hoffen, es gelingen wird, ihn vom überschüssig zugesetzten Schwefel zu befreien.

Fordos und Gélis[1]) machten vor langen Jahren die Beobachtung, dass mit Schwefel verunreinigter Schwefelstickstoff eine verdünnte alkoholische Kalilösung amethystroth färbt, wie es noch früher Soubeiran bereits gefunden hatte; auch alkoholische Alkalisulfidlösung giebt nach den genannten Autoren mit Schwefelstickstoff die rasch vorübergehende Rothfärbung. Vielleicht besteht zwischen diesen und unseren, oben mitgetheilten Farbenerscheinungen ein Zusammenhang. Die fragliche Farbenreaction ist jedenfalls so empfindlich, dass schon ein Schwefelgehalt des Borimids von wenigen Procenten mit Ammoniak tiefblaue Lösungen hervorruft; aus diesem Grunde nehmen wir auch an, dass der Schwefel in dem Imid in elementarer Form vorliegt. Als Schwefelwasserstoff ist er nicht vorhanden, denn dieser veranlasst keine Blaufärbung beim Erwärmen mit Ammoniak. Der Körper $B_2S_3, 6\,NH_3$ färbt, mit flüssigem Ammoniak erhitzt, dieses nur grünlich, während sich eine weisse Substanz, wahrscheinlich Borimid, aus der Lösung abscheidet.

Wie wir schon oben erwähnten, geben das Borimid sowie sein Chlorid beim Erwärmen einen aus Borstickstoff bestehenden Rückstand. Derselbe hat die Zusammensetzung BN:

BN. Ber. B 44.00, N 56.00.
Gef. » 43.22, » 55.32.

Der Formel nach stimmt er also mit dem schon längst bekannten Borstickstoff überein; er unterscheidet sich von diesem aber durch seine grössere Reactionsfähigkeit. Im Gegensatz zu ihm wird er schon von kaltem Wasser beim Stehen langsam, von kochendem Wasser ziemlich leicht, von heisser verdünnter Natronlauge und Ammoniaklösung rasch unter Ammoniakentwickelung gelöst.

Glüht man diese neue Modification des Borstickstoffs kurze Zeit im Platintiegel vor dem Gebläse, so verwandelt er sich in den anderen, längst bekannten Borstickstoff und wird nunmehr weder durch kochendes Wasser noch Alkalilösung im geringsten angegriffen; nur schmelzendes Alkali löst ihn leicht auf. Vielleicht besteht diese Veränderung in einer durch die hohe Temperatur veranlassten Polymerisation.

Zum Schlusse unserer heutigen ersten Mittheilung über diesen Gegenstand wollen wir bemerken, dass das vorstehend beschriebene Borimid die erste, bekannte, anorganische Amid-, bezw. Imidverbindung eines Metalloïdes ist, wenn man nämlich von dem Phospham Liebig's und Wöhler's absieht, das nach ihnen die Zusammensetzung PN_2H haben und sich beim Erhitzen, sowie gegen

[1]) Ann. de chim. et de phys. [3] **32**, 389 [1851].

Wasser und Säuren völlig indifferent verhalten soll. Nach allen neueren Untersuchungen erscheint die Existenz des Phosphams aber recht zweifelhaft.

Das Borimid schliesst sich somit den wenigen, bekannten, anorganischen Amidkörpern, dem Kalium-, Natrium-, Lithium- und Calcium-Amid, als Vertreter eines neuen Typus an.

Der Eine von uns ist in Gemeinschaft mit Hrn. Berthold Hoffmann mit ähnlichen Reactionen beim Silicium und Phosphor beschäftigt.

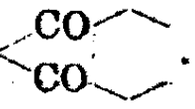
465. Franz Sachs und Hermann Barschall: Ueber das Triketopentan. I.

[Mittheilung aus dem ersten chemischen Institute der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Die Zahl der Verbindungen, welche drei Carbonylgruppen in Nachbarstellung enthalten, ist bisher eine sehr kleine. Zudem sind in vielen dieser Verbindungen die Carbonylgruppen Glieder eines Ringes, wie im Alloxan (I), in der Leukonsäure (II), der man die Formel eines Cyclopentaketopentans zuschreibt, in dem Trichinoyl (III), der entsprechenden Verbindung mit sechs Kohlenstoffatomen, und in dem noch etwas hypothetischen Triketohydrinden (IV), von welchem noch keine Analyse vorliegt.

I. $CO<\begin{matrix}CO.NH\\CO.NH\end{matrix}>CO$ II. $CO<\begin{matrix}CO.CO\\CO.CO\end{matrix}$

III. $CO<\begin{matrix}CO.CO\\CO.CO\end{matrix}>CO$ IV.  .

Nicht grösser ist die Zahl der Derivate, welche die drei Corbonylgruppen in offener Kette enthalten, von diesen sind die Mesoxalsäure, OH.CO.CO.CO.OH, und die Dioxyweinsäure, OH.CO.CO.CO.OH, kaum noch zu den Triketonen zu rechnen, sodass von echten, nicht cyclischen Triketonen nur ein von v. Pechmann und de Neufville[1]) dargestelltes Diphenyltriketon, $C_6H_5.CO.CO.CO.C_6H_5$, und das von Söderbaum und Abenius[2]) gefundene Diphenyltetraketon, $C_6H_5.CO.CO.CO.CO.C_6H_5$, sowie Homologe, resp. Substitutionsproducte desselben zu nennen sind. v. Pechmann erhielt sein Triketon nach folgenden beiden Methoden. Er benutzte als

[1]) Diese Berichte 23, 3379 [1890].

[2]) Diese Berichte 24, 3034 [1891]; 25, 3474 [1892]; 27, 660 [1894].

Ausgangsmaterial Dibenzoylmethan, welches er in das Dibenzoylbromcarbinolacetat, $C_6H_5.CO.CBr(O.CO.CH_3).CO.C_6H_5$, verwandelte. Aus diesem erhielt er durch trockne Destillation im Vacuum unter Abspaltung von Bromacetyl in guter Ausbeute das Triketon. In geringerer Menge erhielt er die gleiche Verbindung bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Isonitrosoverbindung des Dibenzoylmethans, $C_6H_5.CO.C(:N.OH).CO.C_6H_5$. Söderbaum ging in seiner Untersuchung vom Benzoylformaldehyd aus, den er mittels Cyankalium zum Benzoïn des Phenylglyoxals, $C_6H_5.CO.CH(OH).CO.CO.C_6H_5$, condensirte, welches er dann mit starker Salpetersäure zum Tetraketon oxydiren konnte.

1.2.3-Triketone, welche die Ketogruppen einerseits oder beiderseits an aliphatische Reste gebunden enthalten, sind bisher noch nicht bekannt. Noch vor zwei Monaten sprach Bülow[1]) die Ansicht aus, dass sich derartige Verbindungen unmittelbar nach ihrer Entstehung äusserst leicht weiter spalten dürften.

Allen oben erwähnten Polyketonen und Ketonsäuren kommt eine charakteristische Eigenschaft zu, die sie mit dem Chloralhydrat theilen: sie krystallisiren alle mit mindestens einem Molekül Wasser, das indessen nicht gewöhnliches Krystallwasser ist, sondern durch Addition von H_2O an CO zu $C(OH)_2$ entstanden ist. Einige der oben erwähnten Verbindungen sind überhaupt in wasserfreiem Zustande nicht bekannt und vielleicht auch nicht existenzfähig. So ist die Formel der Leukonsäure $C_5O_5 + 4H_2O$, des Trichinoyls $C_6O_6 + 8H_2O$; das Alloxan enthält 4 Moleküle Wasser, die Mesoxalsäure selbst ist in wasserfreiem Zustande nicht bekannt, dagegen ihr Diäthylester, ebenso ist die Dioxyweinsäure in freiem Zustande nur in der Hydratform $CO_2H.C(OH)_2.C(OH)_2.CO_2H$ existenzfähig, während ein Diäthylester, welcher zwei Moleküle Wasser weniger enthält, beständig ist. Die beiden aromatischen Ketone sind sowohl mit wie ohne Constitutionswasser bekannt, jedoch gehen die wasserfreien Derivate sehr leicht in ihre Hydrate über. Den wasserfreien Verbindungen kommt noch eine Eigenthümlichkeit zu: sie besitzen nämlich eine gelbe bis röthliche Färbung.

Es ist uns nun gelungen, das Triketopentan, $CH_3.CO.CO.CO.CH_3$, den ersten und einfachsten Repräsentanten der aliphatischen 1.2.3-Triketone, zu erhalten. Von diesem Körper waren bisher nur zwei Derivate bekannt, und zwar das Monoxim oder Isonitrosoacetylaceton, das Zanetti[2]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetylaceton erhielt, und das Monophenylhydrazon oder Benzolazoacetylaceton von Claisen[3]). Aus beiden Verbindungen liess sich

[1]) Diese Berichte 34, 1481 [1901]. [2]) Diese Berichte 26, Ref. 598 [1893].
[3]) Diese Berichte 25, Ref. 746 [1894].

jedoch das Triketon nicht darstellen, ebenso wenig nach den Angaben v. Pechmann's nach der beim Diphenyltriketon angewandten Methode der Abspaltung von Acetylbromid (s. o.)

Vor zwei Jahren haben P. Ehrlich und F. Sachs [1]) eine Methode der Umwandlung von Methylengruppen in Ketogruppen angegeben. Sie condensirten Nitrosodialkylaniline in alkoholischer Lösung mittels alkalischer Condensationsmittel mit Körpern, die eine »saure Methylengruppe« enthielten und bekamen unter Wasseraustritt Azomethine nach folgender Gleichung:

$$R.CH_2.R^1 + ON.C_6H_4.NX_2 = (R)(R^1)C{:}N.C_6H_4.NX_2.$$

Diese Azomethine nahmen beim Kochen mit Mineralsäuren wieder Wasser auf, jedoch in anderem Sinne, als es vorher abgespalten war. Es entstanden nämlich Dialkyl-*p*-phenylendiamine und das der Methylenverbindung entsprechende Keton:

$$(R)(R^1)C{:}N.C_6H_4.NX_2 + H_2O = R.CO.R^1 + H_2N.C_6H_4.NX_2.$$

Dass Acetylaceton sich mit Nitrosodimethylanilin condensiren lassen müsse, war vorauszusehen. In der That hatte der Eine von uns auch schon früher in dieser Richtung Versuche angestellt, die aber zu wenig erfreulichen, schmierigen und ölförmigen Körpern geführt hatten. Wir haben nun diese Versuche wieder aufgenommen und gefunden, dass sich die Schwierigkeiten der Isolirung des Condensationsproductes leicht vermeiden lassen, wenn man nach der Condensation, die mit grosser Leichtigkeit in der von anderen Methylenverbindungen her bekannten Weise unter Farbenumschlag von Grün in Roth eintritt, genügend stark (auf -20^0) abkühlt. Bereits bei -10^0 ist das Condensationsproduct in Alkohol leicht löslich und fällt dann beim Versetzen mit Wasser nur als Oel aus.

Das erhaltene Reactionsproduct zeichnet sich vor den anderen, nach derselben Reaction erhaltenen Verbindungen durch seine relativ geringe Beständigkeit aus. Während die Azomethine sonst Jahre lang haltbar sind, beobachteten wir hier schon nach mehrtägigem Liegen, auch im Exsiccator, ein Verschmieren, unter Auftreten eines isonitrilähnlichen Geruches. Dies führte uns auf die Vermuthung, dass das Condensationsproduct auch in anderer Beziehung nicht so stabil sein könne, wie die bisher beschriebenen Derivate dieser Reihe, d. h. sich auch durch Säuren leichter spalten lassen würde. Dies ist in der That der Fall. Während in den früheren Fällen die Spaltung der Azomethine durch Kochen mit Mineralsäuren vollzogen wurde, gelang es uns beim Acetylacetonderivat, die Addition von Wasser in folgender milder Form vorzunehmen: Wir lösten das Condensationsproduct aus Acetylaceton und Nitrosodimethylanilin in Aether und schüttelten mit

[1]) Diese Berichte 32, 2341 [1899]; 33, 959 [1900]; 34, 118 [1901].

kalter, verdünnter Schwefelsäure. Die ätherische Lösung wurde sofort entfärbt, und in der Schwefelsäure liess sich Dimethylphenylendiamin nachweisen, ein Beweis, dass die gewünschte Spaltung wirklich eingetreten war.

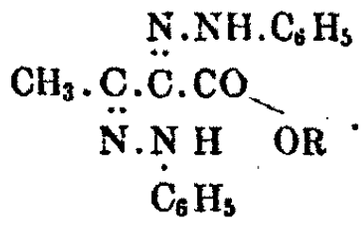
Wenn das Triketopentan überhaupt existenzfähig war, so musste es in der ätherischen Lösung sein. In der That schied der beim Verdunsten des Aethers hinterbleibende Syrup grosse Krystalle aus, die sich als das Hydrat $CH_3.CO.CO.CO.CH_3 + H_2O$ erwiesen. Aus diesem Hydrat oder einfacher aus dem gesammten, beim Verdampfen des Aethers hinterbleibenden Rückstande erhält man durch Destillation ein orangerothes Oel, in welchem das freie Triketon vorliegt. Wir erhielten es zwar noch nicht in analysenreinem Zustande, da hierzu grössere Mengen von Material nöthig sind, denn das Triketon ist schwer zu reinigen, da es überaus leicht Wasser anzieht und das Hydrat zurückbildet. Indessen ist gerade dieses Verhalten, neben der Farbe beweisend dafür, dass wir eine Triketoverbindung vor uns haben. Das Condensationsproduct vom Acetylaceton und Nitrosodimethylanilin ist übrigens gegen Säuren so unbeständig, dass es sogar durch Kochen mit Eisessig in der obigen Form gespalten wird, während eine Spaltung durch organische Säuren in keinem anderen, ähnlichen Falle von uns beobachtet werden konnte.

Von den Eigenschaften des Triketopentans und seines Hydrates, die im experimentellen Theile, so weit wir sie bisher festgestellt haben, besprochen werden sollen, sei hier nur seine ausserordentlich hohe Reductionskraft hervorgehoben, die es zu einem der stärksten Reductionsmittel der organischen Chemie macht. So wird nicht nur Fehling'sche Lösung in der Kälte sofort reducirt, sondern auch momentan aus Kupferacetat Oxydul abgeschieden, was weder Formaldehyd noch Hydrazin thut. Sogar Kupfersulfat wird in der Kälte nach mehrstündigem Stehen, in der Siedehitze nach wenigen Minuten zum Metall reducirt.

Mit Aminen (Anilin, Phenylhydrazin) reagiren nach den bisherigen, in der Kälte und in essigsaurer Lösung angestellten Versuchen nur zwei der drei Ketongruppen; ebenso erhält man mit *o*-Phenylendiamin ein Azin, welches noch eine freie Ketogruppe besitzt.

Wenn man bei der Condensation mit dem Nitrosokörper statt vom Acetylaceton auszugehen, Acetessigester oder Benzoylessigester anwendet, gelangt man durch die auf die gleiche Weise ausgeführte Spaltung zu α,β-Diketomonocarbonsäureestern, die einer gleichfalls noch nicht bekannten Körperklasse angehören: $CH_3.CO.CO.COOR$ resp. $C_6H_5.CO.CO.COOR$. Wir haben diese Reactionen ebenfalls bereits ausgeführt und dabei krystallisirte Verbindungen erhalten. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf dieselben bekamen wir

die gleichen Pyrazolonderivate, die schon auf anderen Wegen, z. B. aus Benzolazoacetessigester und Phenylhydrazin oder aus Phenylmethylpyrazolon und Diazobenzol hergestellt worden sind:



Durch die Bildung dieser Derivate bei der Einwirkung von Phenylhydrazin allein, ist bewiesen, dass unsere Ester die erwartete Zusammensetzung haben müssen. Auch durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenylmethylpyrazolon und Spaltung in der Kälte haben wir ein bereits von Pschorr und Knorr [1]) beschriebenes Ketopyrazolon erhalten, welches inzwischen auch von Hrn. Dr. F. Pröscher auf einem ähnlichen Wege wie dem von uns eingeschlagenen dargestellt worden ist. (Diese Arbeit wird demnächst publicirt werden.)

Experimenteller Theil.

Condensation von Acetylaceton mit Nitrosodimethylanilin. Diacetyl-4-dimethylamidophenyl-azomethin, γ-*p*-Dimethylamidoanil des Triketopentans, $(CH_3)_2N.C_6H_4.N:C(CO.CH_3)_2$.

6 g Acetylaceton werden mit 9 g Nitrosodimethylanilin in alkoholischer Lösung zum Sieden erhitzt und dann 0.5 ccm Natronlauge hinzugegeben. Die Masse bleibt auch nach der Entfernung der Flamme im Sieden, während sich die grüne Farbe der Lösung nach roth zu umwandelt. Wenn die Reaction nachlässt, kocht man auf und giebt wieder einige Tropfen Natronlauge hinzu. Diese Operation wiederholt man, bis die Reaction beendigt ist, d. h. keine Selbsterwärmung mehr zu beobachten und die Farbe in ein reines Dunkelroth umgeschlagen ist. Alsdann kühlt man unter Rühren auf —20° ab, wobei die ganze Masse fest wird. Man saugt darauf auf einer abgekühlten Nutsche ab, da die Verbindung bereits in nur wenig wärmerem Alkohol viel löslicher ist. Das Condensationsproduct stellt orangegelbe kleine Krystalle dar, die man am besten aus Petroläther umkrystallisirt. In den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln sind sie sehr leicht löslich. Schmp. 73°. Dampf gelb.

0.1615 g Sbst.: 0.3954 g CO_2, 0.0997 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O_2N_4$. Ber. C 67.13, H 6.94.
Gef. » 66.76, » 6.92.

[1]) R. Pschorr, Inaug.-Dissert., Jena 1894, S. 22.

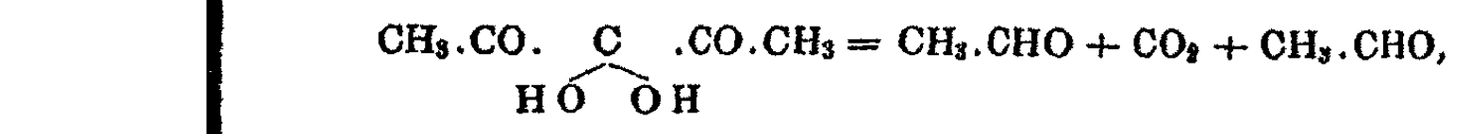
Spaltung des Condensationsproductes: Triketopentanhydrat, $CH_3.CO.C(OH)_2.CO.CH_3$.

Das eben beschriebene Condensationsproduct wird in Aether gelöst und im Scheidetrichter kräftig mit verdünnter Schwefelsäure (10 pCt.) durchgeschüttelt. Die orangerothe Aetherlösung wird nach einigen Secunden entfärbt, während sich die Schwefelsäure bräunlich ärbt. Man lässt sie vom Aether ab, erwärmt sie auf 60° und extrahirt darauf noch mehrmals mit Aether, den man mit der ersten Menge vereinigt. Dann wird der ganze Aether verdampft und der Rückstand im Vacuum destillirt. Zuerst geht Wasser fort, die Flüssigkeit nimmt eine orange bis rothe Färbung an, und bei 65—70° (30 mm Druck) geht ein intensiv orangerothes (etwa von der Farbe des Azobenzols) Oel über. Dieses ist das freie Triketopentan $CH_3.CO.CO.CO.CH_3$, dessen Analyse, da es nicht ganz wasserfrei war, jedoch einen zu niedrigen Kohlenstoffgehalt (etwa um 1 pCt.) ergab. Es entsteht nach den bisherigen Versuchen in einer Menge, die 30 pCt. des angewandten Acetylacetons entspricht. Doch wird sich die Ausbeute vermuthlich, beim Arbeiten in der kalten Jahreszeit, noch erhöhen lassen.

Lässt man das Triketon, das in zugeschmolzenen Kügelchen sehr gut haltbar ist, an der Luft liegen, so wird es sogleich hellgelb und scheidet nach kurzem Stehen grosse, sehr gut ausgebildete, farblose, rhombenförmige Krystalle ab, die das Hydrat des Triketopentans darstellen. Sie lassen sich aus Benzol, ohne Wasser zu verlieren, umkrystallisiren, und sind in den üblichen Lösungsmitteln, ausser Petroläther und Benzol, dagegen auch in Wasser, leicht löslich. Beim Erwärmen zeigt die neue Substanz ein eigenthümliches Verhalten, sie besitzt nämlich keinen scharfen Schmelzpunkt. Selbst die reinsten Präparate, deren Analysen mit der Theorie übereinstimmende Zahlen gaben, erweichen von 30° an und sind erst bei 52° ganz zerflossen. Das Hydrat ist bei längerem Aufbewahren, auch über Schwefelsäure, nicht haltbar, es wird mit der Zeit flüssig. Ob mit diesem Flüssigwerden auch eine tiefere Zersetzung verbunden ist, haben wir noch nicht festgestellt.

Seine wässrige Lösung entfärbt Kaliumpermanganat in der Kälte sofort unter starker Erwärmung und zunächst ohne Ausscheidung von Braunstein; das Verhalten gegen Kupfersalze wurde schon in der Einleitung geschildert. Ammoniakalische Silberlösung und Chromsäure werden natürlich ebenfalls reducirt. Was aus dem Triketon bei der Oxydation wird, haben wir aus Materialmangel noch nicht genauer untersucht; jedenfalls ist das eine Oxydationsproduct Kohlensäure. Vielleicht beruht die überaus starke Reductionswirkung des Triketons

in wässriger Lösung auf einem Zerfall seines Hydrates nach folgender Gleichung:



sodass der Acetaldehyd in statu nascendi die bei der Reduction wirksame Verbindung ist.

Beim Uebergiessen mit Alkalien findet Erwärmung und Zersetzung statt. Lakmus wird roth gefärbt.

0.2685 g Sbst.: 0.4451 g CO_2, 0.1468 g H_2O. — 0.1973 g Sbst.: 0.3283 g CO_2, 0.1085 g H_2O.

$C_5H_8O_4$. Ber. C 45.43, H 6.12.
Gef. » 45.20, 45.37, » 6.13, 6.17.

Bis-Phenylhydrazon des Triketopentans, $C_5H_6O(:N.NH.C_6H_5)_2$.

Giebt man Phenylhydrazin in neutraler oder essigsaurer Lösung zu einer wässrig-alkoholischen Lösung des Triketopentans, so scheidet sich unter Erwärmung und Rotfärbung ein gelbes Oel ab, das nach einiger Zeit zu einem orangefarbenen Kuchen erstarrt. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man Nadeln mit bläulichem Reflex, welche, rasch erhitzt, bei 156° unter Zersetzung schmelzen. Nach der Analyse sind in das Triketon zwei Phenylhydrazinreste eingetreten; ob die Ketogruppen in Endstellung oder in Nachbarstellung substituirt sind, konnte bisher noch nicht entschieden werden.

0.1992 g Sbst.: 0.5044 g CO_2, 0.1106 g H_2O. — 0.1115 g Sbst.: 18.8 ccm N (25°, 763.5 mm).

$C_{17}H_{18}ON_4$. Ber. C 69.55, H 6.20, N 19.11.
Gef. » 69.05, » 6.21, » 19.03.

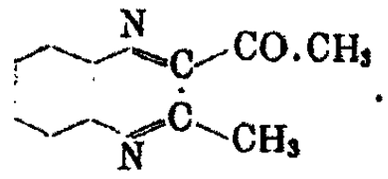
Dianil des Triketopentans, $C_5H_6O(:N.C_6H_5)_2$.

Man vermischt die wässrige Lösung des Triketons mit einer Lösung von Anilin in verdünnter Essigsäure. Nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung eines hellen Oeles, das nach mehreren Stunden in der Kälte fest wird. Man kann es aus Alkohol in schönen Prismen erhalten, die bei 157.5° schmelzen. Sie sind jedoch weder in Lösung, noch in festem Zustande sehr beständig, da sich bald ein Isonitril-artiger Geruch bemerkbar macht, während der Schmelzpunkt sinkt. Auch hier sind zwei Moleküle Anilin mit einem Molekül Triketon vereinigt, über ihre Stellung im Molekül kann Genaueres noch nicht angegeben werden.

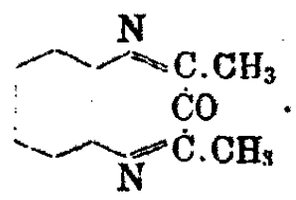
0.1601 g Sbst.: 14.9 ccm N (25°, 757 mm.).

$C_{17}H_{16}ON_2$. Ber. N 10.55. Gef. N 10.65.

Einwirkung von *o*-Phenylendiamin, Methyl-aceto-chinoxalin,



Beim Zusammengeben molekularer Mengen *o*-Phenylendiaminchlorhydrat in Natriumacetatlösung und Triketopentan in wässriger Lösung erfolgt Trübung und Ausscheidung eines gelblichen Körpers. Dieser stellt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol fast farblose, schwach gelbliche Nadeln dar, die bei 86.5° schmelzen. Sie sind in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe löslich. Auch hier liegen für die Formel des Condensationsproductes zwei Möglichkeiten vor, von denen die oben gewählte aber die wahrscheinlichere ist, da man in dem anderen Falle zu einem Siebenring,



gelangen würde.

0.1813 g Sbst.: 0.4698 g CO_2, 0.0800 g H_2O. — 0.1478 g Sbst.: 19.6 ccm N (25°, 760 mm.).

$C_{11}H_{10}ON_2$. Ber. C 70.90, H 5.37, N 15.08.
Gef. » 70.64, » 4.95, » 14.95.

Die Untersuchung des Triketopentans wird fortgesetzt und auf andere Polyketone, sowie auf Ketocarbonsäuren ausgedehnt.

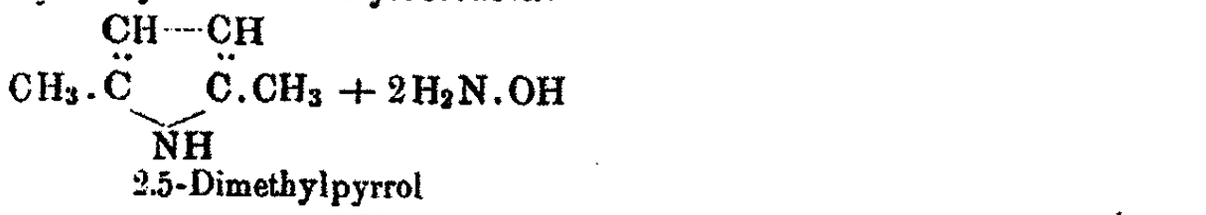
466. P. Duden und D. Heynsius: Ueber eine eigenthümliche Aufspaltung des Pyrrolringes.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 15. August 1901.)

Während Abkömmlinge des Furfuranringes, wie in zahlreichen einzelnen Fällen festgestellt worden ist, unter der Einwirkung von Mineralsäuren ziemlich leicht ein Molekül Wasser aufnehmen und die γ-Diketoverbindungen regeneriren, aus denen sie zu erhalten sind, ist für den Pyrrolring eine gleiche Aufspaltung durch Säuren nie beobachtet worden. Sieht man von der complicirter verlaufenden, durch Säuren zu bewirkenden Umwandlung einiger Pyrrolbasen in Indolabkömmlinge ab, so kennen wir als einzige Reaction, bei welcher unter Eliminirung des Pyrrolstickstoffs eine glatte Sprengung des

Pyrrolringes eintritt, die von Ciamician [1]) studirte Einwirkung von Hydroxylamin auf Pyrrolbasen:



2.5-Dimethylpyrrol

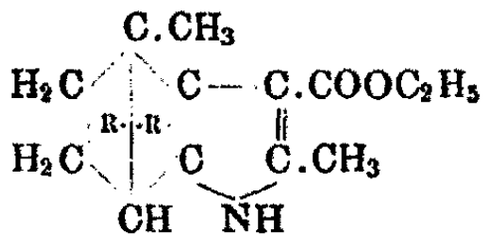
$$= NH_3 + CH_3.C(:N.OH).CH_2.CH_2.C(:N.OH).CH_3$$

Acetonylacetondioxim.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich diese Spaltung vollzieht, ist, wie Ciamician [2]) gezeigt hat, sehr abhängig von der Natur der Substituenten im Pyrrolring; bei einigen, einfachen, alkylirten Pyrrolbasen lieferte sie fast quantitative Ausbeuten an Dioxim.

Wir waren deshalb überrascht, als wir bei der Untersuchung einiger Pyrrolverbindungen der Camphergruppe einer ähnlichen, glatten, durch Mineralsäuren zu bewirkenden Aufspaltung einer Pyrrolbase in Ammoniak und das entsprechende Diketon begegneten, die im Folgenden kurz beschrieben sei.

Acetessigester und Amidocampher vereinigen sich, wie Duden und Treff [3]) vor Kurzem gezeigt haben, in Gegenwart von Natriumäthylat unter Austritt von zwei Molekülen Wasser glatt zu einem Pyrrolderivat der Zusammensetzung $C_{16}H_{23}NO_2$, das als Methylcamphenpyrrolcarbonsäureester bezeichnet wurde [4]):



Das Verhalten der Verbindung gegen Alkalien und Säuren, gegen Essigsäureanhydrid, nascirenden Wasserstoff u. s. f. steht mit dieser Constitutionsauffassung in völligem Einklang, ebenso wie die Eigenschaften der analogen, aus Acetylaceton, Benzoylaceton und anderen β-Diketoverbindungen zu erhaltenden Pyrrolderivate.

Destillirt man die aus dem Methylcamphenpyrrolcarbonsäureester durch Verseifung entstehende Carbonsäure im Vacuum, so zerfällt sie glatt in Kohlensäure und Methylcamphenpyrrol, eine schwach basische, an der Luft sich rasch röthende Substanz, die bei der Reduction leicht zwei Atome Wasserstoff aufnimmt, indem sie in die stark alkalische, beständige Pyrrolinbase übergeht. Das Methylcamphenpyrrol nun wird bereits durch längeres Stehen seiner mineral-

[1]) Diese Berichte 22, 1968 [1889]. [2]) Diese Berichte 23, 1787 [1890].

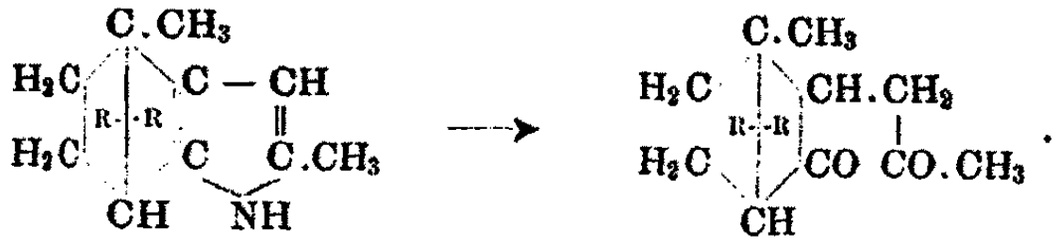
[3]) Ann. d. Chem. 313, 25.

[4]) In den nachstehenden Formeln ist für die Brücke $CH_3.\overset{|}{C}.CH_3$ des Campherringes die abgekürzte Schreibweise R--R benutzt.

sauren Lösungen, rascher durch Erwärmen derselben, glatt unter Abgabe von Ammoniak zerlegt:

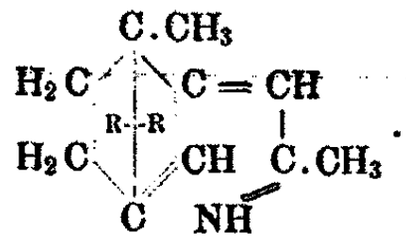
$$C_{13}H_{19}N + 2H_2O = NH_3 + C_{13}H_{20}O_2.$$

Die bei dieser Spaltung entstehende sauerstoffhaltige Verbindung ist ein Diketon, und zwar führt die Auflösung der Formel ohne Weiteres zu einem γ-Diketon, das als Acetonylisocampher [1]) zu bezeichnen ist:



Die Verbindung wird durch Semicarbazid als Diketon charakterisirt, ist alkaliunlöslich und giebt keine Eisenchloridreaction. Sie unterscheidet sich vom Acetonylaceton vor Allem dadurch, dass sie durch Ammoniak nicht glatt in das Pyrrolderivat, aus dem sie entstanden ist, zurückverwandelt werden kann, sondern nur eine Imidverbindung $C_{13}H_{21}NO$ liefert. Den Grund hierfür wird man in der Unbeständigkeit des zu erwartenden Pyrrolderivates suchen dürfen, das ja umgekehrt ausserordentlich leicht in Ammoniak und das Diketon zerfällt.

Diese Aufspaltung des Methylcamphenpyrrols erfolgt so leicht, dass die Möglichkeit in Betracht zu ziehen ist, ob nicht bereits bei der Destillation der Carbonsäure der Pyrrolring sich öffnet, sodass in der vermeintlichen Pyrrolbase eine leicht zerlegbare Imidverbindung vorläge, wie z. B.



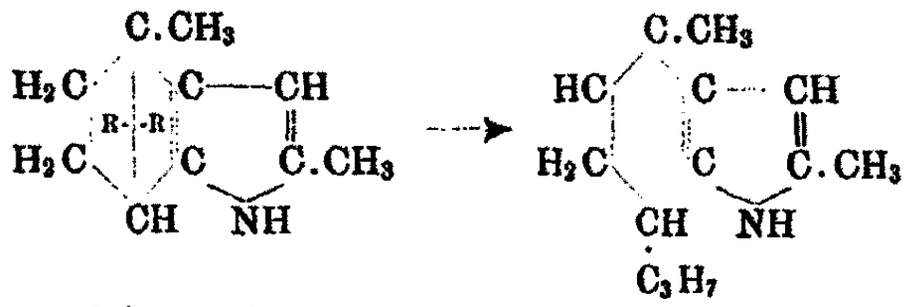
Derartige Formeln sind indess deswegen auszuschliessen, weil das Methylcamphenpyrrol bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure ebenso leicht zwei Wasserstoffatome aufnimmt wie der entsprechende Carbonsäureester, unter Bildung einer secundären Base, die gegen Säuren völlig resistent ist und desbalb nur als Methylcamphenpyrrolin aufgefasst werden kann.

---

[1]) Die Verbindung leitet sich ab von dem bisher nicht bekannten »Isocampher«, welcher aus dem gewöhnlichen Campher durch Vertauschung der Gruppen CO und CH_2 hervorgeht. Vergl. zu dieser Bezeichnungsweise Duden und Macintyre, Ann. d. Chem. 313, 63.

Um eine Erklärung für die geringe Widerstandsfähigkeit des Pyrrolringes im Methylcamphenpyrrol zu gewinnen, wird man die folgenden Beobachtungen heranzuziehen haben:

Der Methylcamphenpyrrolcarbonsäureester, die entsprechende Säure und alle anderen, an Stelle 2 und 3 substituirten Abkömmlinge des Camphenpyrrols werden durch kurzes Erhitzen mit 40-procentiger Schwefelsäure in isomere Verbindungen umgelagert, die als β-Verbindungen[1]) bezeichnet wurden und als correspondirende, unter sich zusammengehörige[2]) Reihe den α-Verbindungen gegenüberstehen. Diese β-Verbindungen sind ebenfalls als echte Pyrrolverbindungen aufzufassen, da das β-Methylcamphenpyrrol, wie schon früher bemerkt wurde, die typischen Pyrrolreactionen (Röthung durch Säuren, Fichtenspahnreaction) zeigt. Die durch starke Schwefelsäure hervorgerufene Umlagerung besteht mithin sehr wahrscheinlich darin, dass das Kohlenstoffgerüst des Camphers verändert wird, und zwar wird man in Analogie mit ähnlichen, gut studirten Umlagerungen in der Campher-gruppe annehmen dürfen, dass es sich dabei um eine Sprengung der Kohlenstoffbrücke des Camphers handelt:



α-Methylcamphenpyrrol. β-Methylcamphenpyrrol[3]).

Von diesen beiden Basen nun wird nur die Erstere durch Säuren aufgespalten, während die Zweite ein vollständig normales, den Alkylpyrrolen entsprechendes Verhalten zeigt. Betrachtet man die gegebenen Constitutionsformeln als genügend gestützt, so beruht diese Verschiedenheit darin, dass in den beiden Pyrrolbasen zwei ganz verschiedene Ringsysteme vorliegen. In den α-Verbindungen ist der Pyrrolring verkettet mit dem bicyclischen, zwei Pentamethylenringe einschliessenden Camphermolekül, in den β-Verbindungen mit dem Cyclohexan, und es erscheint wohl möglich, dass das abweichende

[1]) Ann. d. Chem. 313, 28.

[2]) Unsere früher ausgesprochene Vermuthung, dass der β-Ester, die β-Säure und die β-Pyrrolbase nicht derselben Reihe angehören, ist durch die vervollständigte Untersuchung der α- und β-Reihe hinfällig geworden. Vergl. dazu D. Heynsius, Inauguraldissertation, Jena 1901. Dem entsprechend sind die loc. cit. gebrauchten Formeln zu berichtigen.

[3]) Die Lage der Doppelbindung im Kohlenstoffring ist unbestimmt.

Verhalten des α-Methylcamphenpyrrols in den Spannungsverhältnissen dieses eigenthümlichen tricyclischen Gebildes begründet ist.

Experimenteller Theil.

α-2-Methylcamphenpyrrol-3-carbonsäure.

Die Condensation zwischen Acetessigester und Amidocampher liefert nach der früher[1]) gegebenen Vorschrift in sehr befriedigender Ausbeute den Methylcamphenpyrrolcarbonsäureester. Einige Schwierigkeiten bereitete die Verseifung des Esters, da er einerseits gegen verseifende Mittel ausserordentlich widerstandsfähig ist, andererseits bei zu langandauernder Einwirkung von alkoholischem Kali leicht dunkel gefärbte, harzige Massen liefert.

Wir fanden es deshalb zweckmässig, die Verseifung vor vollendeter Umsetzung zu unterbrechen und den zurückgewonnenen Ester in einer zweiten Portion zu verarbeiten. 60 g Ester geben auf diese Weise, mit 120 g Aetznatron in verdünnt-alkoholischer Lösung durch 10-stündiges Kochen am Rückflusskühler verseift, 25 g Carbonsäure, die durch verdünnte Schwefelsäure als flockige, beim Erwärmen krystallinisch werdende Masse niedergeschlagen wird, während 25—30 g Ester zurückerhalten werden.

Zur Analyse diente ein aus Alkohol umkrystallisirtes, vacuumtrocknes Präparat.

0.1850 g Sbst.: 0.4878 g CO_2, 0.1354 g H_2O. — 0.2202 g Sbst.: 12 ccm N (16°, 744 mm).

$C_{14}H_{19}NO_2$. Ber. C 72.10, H 8.15, N 6.01.
Gef. » 71.85, » 8.34, » 6.27.

Die Säure ist ebenso wie der Ester mässig leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Aether und Wasser. Sie bildet kleine Prismen, die sich in der Capillare bei 230° bräunen und gegen 246° unter stürmischer Gasentwickelung schmelzen. Ihre salzsaure Lösung röthet sich bei längerem Kochen und zeigt eine wenig charakteristische Pyrrolreaction. Beim Erwärmen mit 40-procentiger Schwefelsäure lagert sie sich in die schon früher beschriebene β-Säure um, von der sie sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Aether unterscheidet.

100 Theile Aether lösen bei Zimmertemperatur 0.5 Theile α-Säure.
100 » » » » » 60 » β-Säure.

α-Methylcamphenpyrrol.

Zur Destillation der Carbonsäure benutzt man zweckmässig, da das Destillat sehr leicht erstarrt, einen Anschütz-Kolben und führt

[1]) Ann. d. Chem. 313, 46.

die Destillation im Vacuum aus. Bei ca. 200° (Temperatur des Luftbades) erscheinen die ersten Tropfen, und man führt nun bei Portionen von etwa 20 g Säure die Operation im Laufe von einer Stunde zu Ende. Das Destillat besteht aus einer schwach gelblich gefärbten, strahligen Krystallmasse, während im Kolben nur geringe Mengen kohliger Substanzen zurückbleiben. Ausbeute 80–90 pCt. der Theorie.

0.1737 g Sbst.: 0.5220 g CO_2, 0.1557 g H_2O. — 0.1607 g Sbst.: 10.8 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{13}H_{19}N$. Ber. C 82.54, H 10.05, N 7.40.
Gef. » 81.96, » 9.96, » 7.48.

Die Base, die von allen organischen Lösungsmitteln, ausser Ligroïn, sehr leicht aufgenommen wird, besitzt einen recht charakteristischen, an Blausäure erinnernden Geruch. Sie schmilzt unzersetzt bei 65°, wird von verdünnten Säuren klar gelöst und durch Alkali wieder fest abgeschieden. Von ihrer leichten Veränderlichkeit ist schon in der Einleitung die Rede gewesen. Sie ist so empfindlich, dass sie, selbst im Eisschrank im Exsiccator aufgehoben, sich bald röthet, und nur frisch umkrystallisirte Präparate gaben stimmende Analysenzahlen.

Von ihren Salzen ist das Pikrat zur Charakterisirung geeignet. Es schmilzt bei 116°.

0.1320 g Sbst.: 14.8 ccm N (14°, 755 mm).

$C_{19}H_{22}N_4O_7$. Ber. N 13.39. Gef. N 13.1.

Beim Kochen seiner wässrigen Lösung erfährt das Salz theilweise Zersetzung unter Bildung von Ammoniumpikrat.

Spaltung der Pyrrolbase.

Lässt man die verdünnte schwefelsaure Lösung der Base 24 Stunden stehen, oder kocht man sie einen Augenblick auf, so trübt sie sich durch Oelabscheidung und liefert beim Fällen mit Natronlauge reichliche Mengen Ammoniak. Durch einen quantitativ aufgearbeiteten Versuch wurde festgestellt, dass es sich hier um eine glatte Spaltung des Methylcamphenpyrrols im Sinne der Gleichung:

$$C_{13}H_{19}N + 2\,H_2O = C_{13}H_{20}O_2 + NH_3$$

handelt.

Die Darstellung des Diketons $C_{13}H_{20}O_2$ gestaltet sich infolgedessen sehr einfach. Man löst die frisch destillirte Base in Schwefelsäure 1:5 und kocht einige Minuten auf. Das reichlich abgeschiedene Oel wird in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen destillirt. Es siedet völlig constant bei 290 — 291° (Faden ganz im Dampf), ist frisch destillirt fast farblos, etwas dickflüssig und besitzt einen schwachen, campherähnlichen Geruch. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich nur langsam.

0.1818 g Sbst.: 0.5030 g CO_2, 0.1562 g H_2O.

$C_{13}H_{20}O_2$. Ber. C 75.00, H 9.52.
Gef. » 74.91, » 9.54.

Die Bestimmung der Molekularrefraction ergab:

$$d\,\frac{22^0}{4^0} = 1.029,\quad n_D^{22^0} = 1.485.$$

Mol.-Refr. Ber. 58.12. Gef. 57.77.

Die beiden Carbonylgruppen des Diketons besitzen eine sehr ungleiche Reactionsfähigkeit, indem ein Hydrazin- bezw. Ammoniak-Rest sehr leicht, schwieriger aber der zweite aufgenommen wird. Man wird annehmen dürfen, dass das Carbonyl des Acetonrestes das reactionsfähigere ist: $C_{10}H_{15}O.CH_2.CO.CH_3$.

Disemicarbazon.

Lässt man eine mit der äquivalenten Menge Natriumacetat versetzte, verdünnt-alkoholische Lösung von zwei Mol.-Gew. Semicarbazidchlorhydrat und einem Mol.-Gew. Diketon stehen, so scheidet sich nach einigen Tagen auf Wasserzusatz ein mikrokrystallinisches Pulver ab, das, aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt, den Schmp. 215° zeigt.

0.1794 g Sbst.: 40.8 ccm N (26°, 743 mm).

$C_{15}H_{26}N_2O_2$. Ber. N 26.1. Gef. N 25.9.

Schwefelsäure zerlegt das Semicarbazon ziemlich leicht in seine Componenten.

Phenylhydrazin vereinigt sich mit dem Diketon beim Zusammengeben leicht unter Erwärmung und Wasseraustritt zu einem Monophenylhydrazon. Silberglänzende Blättchen vom Schmp. 128—129°.

0.1589 g Sbst.: 0.4450 g CO_2, 0.1236 g H_2O. — 0.1469 g Sbst.: 11.9 ccm N (16°, 758 mm).

$C_{19}H_{26}N_2O$. Ber. C 76.51, H 8.72, N 9.39.
Gef. » 76.38, » 8.64, » 9.42.

Bei der Umsetzung des Diketons mit überschüssigem Phenylhydrazin konnte nur ein halbfestes, zur Analyse nicht geeignetes Product erhalten werden. Auch Parabromphenylhydrazin liefert lediglich ein gut krystallisirtes *p*-Brommonophenylhydrazon. Prismen vom Schmp. 154—156°.

0.2614 g Sbst.: 17 ccm N (13°, 752 mm).

$C_{19}H_{25}N_2OBr$. Ber. N 7.43. Gef. N 7.6.

Ammoniakverbindung.

Sehr leicht vereinigt sich das Diketon unter Austritt von Wasser mit einem Molekül Ammoniak zu einer Imidverbindung $C_{13}H_{21}NO$[1]). Man erhält dieselbe am bequemsten beim Stehenlassen einer mit Am-

[1]) Vergl. auch diese Berichte 33, 3201 [1900].

moniakgas gesättigten alkoholischen Lösung des Diketons. Die Reaction ist beendet, sobald Wasser keine ölige Abscheidung mehr hervorruft. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man das Reactionsproduct in feinen Stäbchen vom Schmp. 151°.

0.2252 g Sbst.: 0.6188 g CO_2, 0.1992 g H_2O. — 0.1920 g Sbst.: 12.1 ccm N (16°, 744 mm).

$C_{13}H_{21}NO$. Ber. C 75.36, H 10.15, N 6.76.
Gef. » 74.93, » 9.82, » 7.18.

Die Ammoniakverbindung sublimirt leicht beim Erhitzen in Form von wolligen Krystallnadeln. Sie zerfällt schon beim Kochen der wässrigen oder alkoholischen Lösung in ihre Componenten. Destillirt man sie für sich, so erfährt der grösste Theil unter Ammoniakentwickelung Zersetzung. Ob sich kleine Mengen der Pyrrolbase dabei zurückbilden, müssen wir vorläufig dahingestellt lassen.

Reduction des α-Methylcamphenpyrrols.

Durch Zinkstaub und Eisessig wird die Pyrrolbase in der Siedehitze leicht reducirt. Nach beendeter Reduction übersättigt man mit Alkali und treibt die Pyrrolinbase mit Wasserdämpfen über. Von mitgerissenem Diketon, das seine Entstehung der gleichzeitigen Spaltung der Pyrrolbase verdankt, kann sie durch Aufnehmen mit verdünnter Schwefelsäure leicht getrennt werden. Sie siedet unter Atmosphärendruck bei 246 — 248° und bildet ein stark alkalisches, hellgelbes Oel von schwach aromatischem Geruch. Ausbeute ca. 50 pCt. der Theorie, neben etwa der gleichen Menge Diketon.

0.1324 g Sbst.: 0.3929 g CO_2, 0.1326 g H_2O. — 0.1554 g Sbst.: 10.2 ccm N (15°, 737 mm).

$C_{12}H_{21}N$. Ber. C 81.68, H 11.00, N 7.32.
Gef. » 81.69, » 11.13, » 7.45.

Das Pikrat der Base schmilzt bei 200° und bildet, aus Alkohol krystallisirt, feine Nädelchen, das Chloroplatinat besteht aus prismenförmigen Krystallen, die den Zersetzungspunkt 210° zeigen.

β- und γ-2-Methylcamphenpyrrol.

Den früher[1]) gemachten Angaben über die Darstellung und Eigenschaften der β-Verbindung haben wir nichts Wesentliches hinzuzufügen, nur haben wir, da uns jetzt grössere Mengen der Base zur Verfügung standen, die Beobachtung gemacht, dass das nach jenen Angaben dargestellte Präparat geringe Mengen eines zweiten Isomeren enthält. Bringt man nämlich die analysenreine Substanz im Kältegemisch zum Erstarren, so beobachtet man beim Herausnehmen, dass einzelne Parthien weniger rasch zusammenschmelzen als die Haupt-

[1]) Ann. d. Chem. 313, 52.

menge. Wir brachten deshalb zur Abscheidung der höher schmelzenden Antheile das mit dem gleichen Volumen Petroläther vom Siedep. 30° versetzte Oel zur Krystallisation in ein Kältegemisch und wiederholten diese Behandlung so oft, als sich noch feste Antheile aus der Ligroïnlösung abschieden. Es wurde so eine zur Charakterisirung ausreichende Menge des schön krystallisirten Präparates erhalten, das nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn den Schmp. 43—44° zeigte.

0.1747 g Sbst.: 0.5272 g CO_2, 0.1570 g H_2O. — 0.2176 g Sbst.: 13.4 ccm N (15°, 750 mm).

$C_{13}H_{19}N$. Ber. C 82.54, H 10.05, N 7.40.
Gef. » 82.30, » 9.98, » 7.01.

Das γ-Methylcamphenpyrrol ähnelt in seinem Verhalten so der β-Verbindung, dass man es offenbar mit zwei ganz gleich constituirten Verbindungen zu thun hat. Wie jenes, hat es kaum noch basischen Charakter, ist aus neutraler, saurer und alkalischer Lösung mit Wasserdampf leicht flüchtig und giebt eine ausgezeichnete Pyrrolreaction. Sehr wahrscheinlich unterscheiden sich die beiden Isomeren nur durch die Lage der Doppelbindung des Hexamethylenringes von einander, die bei der Aufrichtung der Isopropylgruppe des Camphers sich einstellt.

Die Eigenschaften der drei isomeren Methylcamphenpyrrole sind n der folgenden Tabelle nochmals nebeneinandergestellt:

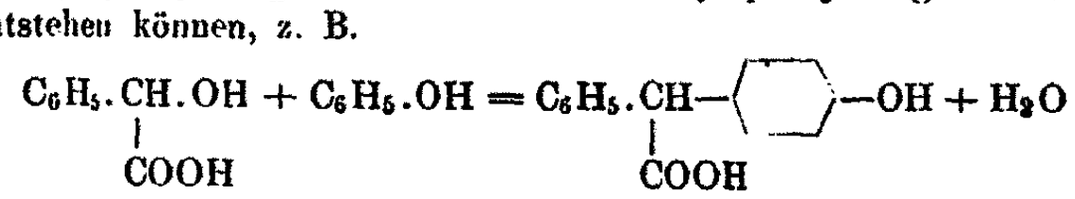
2-Methylcamphenpyrrol	α-Verbindung	β-Verbindung	γ-Verbindung
Schmelzpunkt:	65°	Oel, im Kältegemisch erstarrend	43°
Siedepunkt:	160—162° bei 50 mm Druck	220—224° bei 210 mm Druck	—
Geruch:	Charakteristischer, süsslicher, an Blausäure erinnernder Geruch		
Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure	In der Kälte unverändert löslich, beim Erwärmen Spaltung in Ammoniak und Diketon	Wird in der Kälte nur spurenweise gelöst, beim Erwärmen Rothfärbung und Verharzung, keine Ammoniakabspaltung	
Pyrrolreaction:	—	Charakteristische Pyrrolreaction	

467. A. Bistrzycki und L. Nowakowski: Die Condensation von Benzilsäure mit Phenolen.

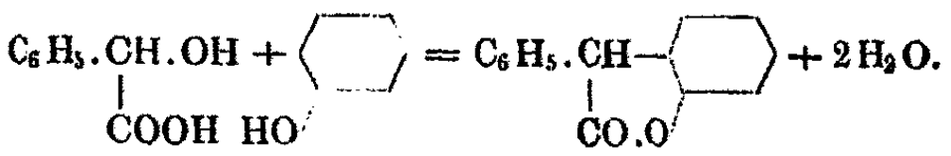
[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. August 1901, vorgetragen in der Sitzung vom 9. October 1899 von Hrn. Bistrzycki.)

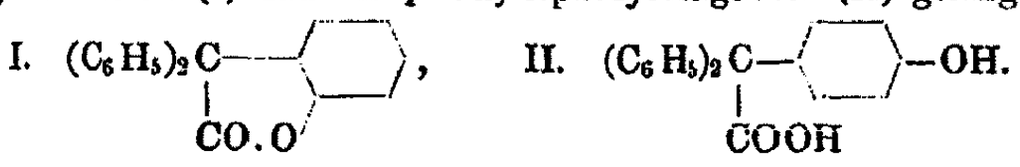
Gemeinsam mit Flatau hat der Eine[1]) von uns (B.) gezeigt, dass die Mandelsäure sich mit Phenolen leicht condensirt, wobei sowohl *p*-Oxydiphenylessigsäuren als auch *o*-Oxydiphenylessigsäurelactone entstehen können, z. B.



und

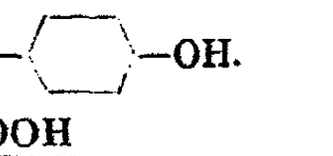


Ausser der Mandelsäure und ihrem *p*-Isopropylhomologen[2]), ist bisher keine weitere aromatische α-Oxysäure auf die Fähigkeit, sich mit Phenolen zu condensiren, geprüft worden. Es lag nun nahe, die der Mandelsäure so ähnlich gebaute Benzilsäure, $(C_6H_5)_2C(OH).COOH$, zu analogen Condensationen zu verwenden. Wenn die Reaction zwischen Benzilsäure und Phenolen in der gleichen Weise wie bei der Mandelsäure verlief, so musste man zum *o*-Oxytriphenylessigsäurelacton (I) und zur *p*-Oxytriphenylessigsäure (II) gelangen:



Beide Verbindungen dürften ein gewisses Interesse beanspruchen: Das Lacton als Triphenylmethanabkömmling, dessen Triamino- oder Trioxy-Derivate möglicherweise neue Farbstoffe ergeben konnten, die *p*-Oxysäure als Vertreter der noch sehr wenig untersuchten, rein aromatischen, tertiären (triarylirten) Säuren[3]).

Benzilsäure und Phenol.

p-Oxytriphenylessigsäure, 

Das wasserabspaltende Mittel, welches bei der Condensation zwischen Mandelsäure und Phenolen sich so ausgezeichnet bewährt

[1]) Diese Berichte 28, 989 [1895]; 30, 124 [1897].

[2]) T. Thommesen, Inaugural-Dissertation, Freiburg (Schweiz) 1898.

[3]) Vergl. die folgende Abhandlung von Bistrzycki und Wehrbein.

hatte, die 73-procentige Schwefelsäure, lässt sich zur Herbeiführung der analogen Reaction bei der Benzilsäure nicht verwenden, da Letztere — wie ein Versuch ergab — beim Erwärmen mit dieser Schwefelsäure tiefgreifende Veränderungen erleidet, wahrscheinlich in ähnlicher Weise wie mit concentrierter Schwefelsäure [1]).

Deshalb griffen wir zu einem anderen Condensationsmittel, nämlich zum wasserfreien Zinntetrachlorid, das bereits in der Phtaleïngruppe, sowie bei der Condensation von Mandelsäurenitril mit aromatischen Kohlenwasserstoffen [2]) verwendet worden ist.

Eine am Rückflusskühler erwärmte Lösung von 23 g Benzilsäure (1 Mol.) in 115 ccm Benzol wird zunächst mit 11 g Phenol (1 Mol.) und hierauf ganz allmählich mit 27 g Zinntetrachlorid (etwas mehr als 2 Mol.) versetzt. Die Mischung wird 15 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt, wobei ihre anfänglich gelbe Farbe in ein dunkles Roth übergeht. Längeres Kochen ist zu vermeiden, da sonst ein minder reines Product erhalten wird. Das Gemisch wird nun abgekühlt und mit Wasser kräftig durchgeschüttelt, worauf mässig concentrirte Sodalösung bis zur deutlich alkalischen Reaction hinzugefügt wird. Die hierdurch abgeschiedene Zinnsäure wird abfiltrirt. Das Filtrat besteht aus einer wässrig-alkalischen Schicht und einer Benzolschicht. Wird die abgelassene alkalische Lösung vorsichtig mit verdünnter Salzsäure versetzt, so fällt ein schwach gelb gefärbter Niederschlag aus, der aus verdünntem Alkohol in kleinen, glänzenden, farblosen (oft auch etwas gelblich gefärbten) Täfelchen krystallisirt. Sie schmelzen bei 212° unter Zersetzung und lösen sich leicht in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton und Benzol, schwer in Chloroform, fast garnicht in Ligroïn. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit orangegelber Farbe unter Entwickelung von Kohlenoxyd (vergl. die folgende Abhandlung).

0.2051 g Sbst.: 0.5916 g CO_2, 0.1011 g H_2O. — 0.1794 g Sbst.: 0.5180 g CO_2, 0.0872 g H_2O.

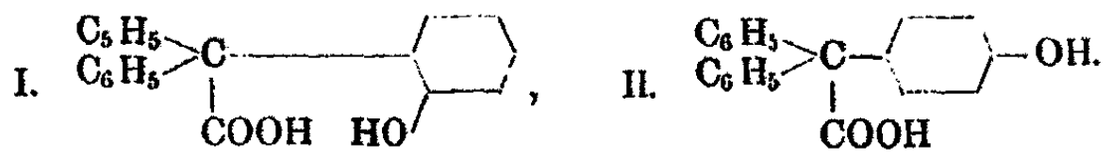
$C_{20}H_{16}O_3$. Ber. C 78.94, H 5.26.
Gef. » 78.66, 78.74, » 5.47, 5.40.

Den Analysen zufolge, haben sich je ein Molekül Benzilsäure und Phenol unter Austritt eines Moleküls Wasser vereinigt. Da das Reactionsproduct eine Säure ist, was schon aus der Darstellungsmethode folgt, kann sich die Carboxylgruppe der Benzilsäure an der Reaction nicht betheiligt haben. Demnach ist für das Product die Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_4.OH$$
$$\quad\quad\quad

anzunehmen, welche mit seinem Verhalten und dem der später zu beschreibenden Homologen und Analogen im besten Einklange steht. Die Reaction ist also ganz analog wie bei der Mandelsäure (siehe oben) vor sich gegangen.

Es frägt sich nur noch, in welche Stellung gegenüber dem Phenolhydroxyl der Carbinolrest der Benzilsäure eingegriffen hat. Wäre dies in *o*-Stellung (I) geschehen, so wäre sicher eine Lactonbildung zwischen dem Carboxyl und dem Hydroxyl eingetreten, wie es ja bei der *o*-Oxydiphenylessigsäure und dem später zu beschreibenden Product aus Benzilsäure und *p*-Kresol — nicht aber hier — thatsächlich beobachtet worden ist. Der Eingriff in die *m*-Stellung zum Phenolhydroxyl kommt überhaupt nicht in Frage; dagegen ist der Eintritt in die *p*-Stellung durchaus Regel. Es ist demnach nicht daran zu zweifeln, dass die *p*-Oxytriphenylessigsäure (II) vorliegt.



Die Säure entsteht in sehr befriedigender Ausbeute, meist etwa zu 85 pCt., im besten Falle zu 94 pCt. der theoretisch möglichen. Man hätte erwarten können, dass der fehlende Rest sich in Form des *o*-Oxytriphenylessigsäurelactons in der Benzolschicht finden würde; doch liess sich weder aus der Benzollösung noch aus dem Zinnsäureniederschlag irgend ein Nebenproduct isoliren.

Das Studium der Salze der Oxytriphenylessigsäure bot ein specielles Interesse. Während nämlich die Phenylessigsäure erheblich stärker sauer als die Essigsäure selbst[1]) ist, besitzt die triphenylirte Essigsäure nach der Beschreibung von Elbs und Tölle[2]) eine ganz auffallend geringe Acidität. Die *p*-Oxytriphenylessigsäure erwies sich nun gleichfalls als eine nur schwache Säure, wenn sie auch merklich saurer zu sein scheint als die Triphenylessigsäure. In überschüssiger, kalter, verdünnter Sodalösung löst sich die Oxysäure bei kurzem Schütteln leicht. Es gelingt aber nicht, die Säure mit Sodalösung zu titriren. Sehr wahrscheinlich erleiden die neutralen Alkalisalze der *p*-Oxysäure in wässriger Lösung eine geringe hydrolytische Dissociation und sind nur bei Gegenwart eines Ueberschusses von Alkali beständig. Zahlreiche Versuche zur Darstellung der festen neutralen Kalium-, Natrium-, Baryum-Salze lieferten meist gummiartige Producte. Eine ammoniakalische Lösung der Säure hinterliess beim Verdunsten

---

[1]) Die Dissociationsconstante K für die Essigsäure ist nach Ostwald 0.00180, für die Phenylessigsäure 0.00556. (Grundriss der allgem. Chemie, 3. Aufl., S. 525.)

[2]) Journ. für prakt. Chem., N. F. 32, 625 [1885].

im Vacuum einen krystallinischen Rückstand, der nur zum kleinen Theil aus dem wasserlöslichen Ammoniumsalz der Säure bestand.

Das *p*-oxytriphenylessigsaure Silber,

$(C_6H_5)_2C(C_6H_4.OH).COOAg$,

wurde aus der ganz schwach ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat als dicker, weisser Niederschlag erhalten, der sich auch bei völligem Lichtabschluss allmählich dunkel färbte, weshalb wohl etwas zu viel Silber gefunden wurde.

0.2574 g Sbst.: 0.0662 g Ag. — 0.1272 g Sbst.: 0.0329 g Ag.

$C_{20}H_{15}O_3Ag$. Ber. Ag 25.27. Gef. Ag 25.73, 25.87.

Ein Versuch, aus dem Silbersalz mit Hülfe von Methyljodid einen Ester zu erhalten, führte nicht zum Ziel. Ebenso wenig gelang auch die Esterificirung der *p*-Oxytriphenylessigsäure nach dem Verfahren von E. Fischer und Speier[1]). Auch die Triphenylessigsäure lässt sich nach G. Heyl und V. Meyer[2]) selbst bei 3-stündigem Einleiten von Salzsäuregas in ihre siedende methylalkoholische Lösung nur unvollkommen (zu 20 pCt.) esterificiren. Mit Rücksicht auf die weitreichenden Schlussfolgerungen, welche die genannten Autoren aus letzterer Thatsache ziehen, behalten wir uns vor, auf die Esterificirung der Oxytriphenylessigsäure und ihrer Analogen später zurückzukommen.

p-Acetoxy-triphenyl-essigsäureanhydrid,

$(C_6H_5)_2C(C_6H_4.O.COCH_3).CO.O.COCH_3$.

Die Acetylirung der *p*-Oxytriphenylessigsäure nach dem Verfahren von Liebermann und Hörmann[3]) ergab einen aus Eisessig in mikroskopischen Nädelchen krystallisirenden Körper, welcher bei 208° unter Zersetzung schmilzt. Er wird von kalter, verdünnter Sodalösung nicht gelöst und selbst von Kalilauge erst nach einigem Stehen. Beim Ansäuern dieser Lösung fällt nicht der angewandte Körper, sondern *p*-Oxytriphenylessigsäure aus. Dieses Verhalten im Verein mit den Analysen charakterisirt die Verbindung als ein Product, bei welchem nicht nur das Phenolhydroxyl, sondern auch das Carboxyl acetylirt worden ist.

0.1718 g Sbst.: 0.4680 g CO_2, 0.0876 g H_2O. — 0.2002 g Sbst.: 0.5440 g CO_2, 0.0982 g H_2O.

$C_{24}H_{20}O_5$. Ber. C 74.22, H 5.16.
Gef. » 74.06, 74.51, » 5.68, 5.45.

[1]) Diese Berichte 28, 1150, 3252 [1895].

[2]) Diese Berichte 28, 2789 [1895]. Nach V. Meyer (diese Berichte 28, 2774, 2787 [1895]) liefern Säuren, welche mehr als zwei Phenylgruppen enthalten, nach dem Verfahren von E. Fischer und Speier in der Regel nur wenig Ester, welches auch immer ihre Constitution sei.

[3]) Diese Berichte 11, 1619 [1878].

Eine solche Acetylirung der Carboxylgruppe ist schon häufig beobachtet worden[1]). Eine partielle Entacetylirung gelang nicht, da das Diacetylderivat stets sogleich beide Acetylgruppen verlor.

p-Methoxy-triphenylessigsäure-methylester,
$(C_6H_5)_2C(C_6H_4.OCH_3).COOCH_3$,

wird erhalten, wenn man eine Lösung von 2 g *p*-Oxytriphenylessigsäure in 13 ccm Methylalkohol mit 1.6 g Methyljodid und 0.85 g festem Kali im Einschlussrohr drei Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Rohrinhalt mit noch mehr Methylalkohol versetzt[2]) und sodann verdünnte Salzsäure hinzugefügt. Das krystallinisch ausfallende Product wird aus Eisessig umkrystallisirt. Glänzende Prismen. Schmp. 138—139°. In Methylalkohol viel schwerer löslich als in Aethylalkohol, unlöslich in kalter, verdünnter Kalilauge.

0.2121 g Sbst.: 0.6182 g CO_2, 0.1207 g H_2O.
$C_{22}H_{20}O_3$. Ber. C 79.52, H 6.02.
Gef. » 79.49, » 6.32.

p-Methoxy-triphenylessigsäure, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4.OCH_3).COOH$.

Die Verseifung des obigen Esters ist ungemein schwierig und verläuft unsicher. Sie gelang einmal bei dreistündigem Erhitzen des Esters mit festem Kali und Methylalkol im Einschmelzrohr auf 100°. Die gebildete Säure krystallisirte aus 50-procentiger Essigsäure in mikroskopischen Nädelchen vom Schmp. 174°.

0.1569 g Sbst.: 0.4556 g CO_2, 0.0868 g H_2O.
$C_{21}H_{18}O_3$. Ber. C 79.24, H 5.66.
Gef. » 79.14, » 6.14.

Brom-*p*-methoxy-triphenylessigsäure-methylester,
$(C_6H_5)_2C(C_6H_3Br.OCH_3).COOCH_3$.

Wird eine Lösung des obigen Esters in Eisessig unter allmählichem Zusatz der dimolekularen Menge Brom zwei Stunden lang gekocht, so bildet sich ein Monobromproduct, das aus absolutem Alkohol in mikroskopischen, schwach gelblich gefärbten Prismen krystallisirt. Schmp. 126°.

0.1520 g Sbst.: 0.0702 g AgBr.
$C_{22}H_{17}O_3Br$. Ber. Br 19.46. Gef. Br 19.60.

[1]) Vergl. z. B. Autenrieth, diese Berichte 20, 3187 [1887]; Houck, ebenda 28, 2254, Anm. 2 [1895]; Béhal, Bull. d. l. Soc. chim., III. série, 23, 71, 745 [1900]; Severin, ebenda 25, 500 [1901].

[2]) Unterlässt man diesen Zusatz, so fällt der Körper in schmieriger Form aus.

Dibrom-*p*-oxy-triphenylessigsäure,
$(C_6H_5)_2C(C_6H_2Br_2.OH).COOH$.

Fügt man zu einer schwach erwärmten Lösung von 2 g *p*-Oxytriphenylessigsäure in 10 ccm Eisessig allmählich 3.1 g Brom (4 Atome) und kocht das Gemisch unter Rückfluss bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwickelung (4 Stunden), so fällt aus der dunkelrothen Lösung auf Zusatz von concentrirter Salzsäure ein etwas verschmierter Niederschlag aus, der aus 50-procentiger Essigsäure in fast farblosen Nädelchen krystallisirt. Wendet man zum Ausfällen Wasser statt concentrirter Salzsäure an, so ist der Niederschlag viel unreiner. Der Körper schmilzt bei 194 — 195° und löst sich in Alkohol, Eisessig, Benzol, sowie bei einigem Schütteln in wässriger Soda.

0.2512 g Sbst.: 0.2041 g AgBr.

$C_{20}H_{14}O_3Br_2$. Ber. Br 34.63. Gef. Br 34.55.

Es ist wohl anzunehmen, dass die beiden Bromatome im Phenolrest stehen.

Dibrom-*p*-oxy-triphenyl-essigsäureanhydrid,
$(C_6H_5)_2C(C_6H_2Br_2.OH).CO.O.COCH_3$.

Nach halbstündigem Kochen der dibromirten Säure (1 g) mit Essigsäureanhydrid (5 ccm) — ohne Zusatz von Natriumacetat — scheidet sich auf Zusatz von Wasser aus dem Reactionsgemisch ein gelbes Oel aus, welches allmählich erstarrt. Aus Eisessig krystallisirt der so erhaltene Körper in feinen, weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 212 — 213°. Sie sind in kalter, verdünnter Sodalösung vollkommen unlöslich, was darauf schliessen lässt, dass auch hier wieder die Carboxylgruppe unter Bildung eines gemischten Säureanhydrids acetylirt worden ist. Die Analyse ergab, dass auffallender Weise nur eine Acetylgruppe eingetreten ist.

0.1592 g Sbst.: 0.1185 g AgBr.

$C_{22}H_{16}O_4Br_2$. Ber. Br 31.75. Gef. Br 31.66.

Nitro-*p*-oxy-triphenylessigsäure,
$(C_6H_5)_2C[C_6H_3(NO_2).OH].COOH$.

Die *p*-Oxytriphenylessigsäure lässt sich in Eisessig bei guter Kühlung durch Zusatz von farbloser Salpetersäure (spec. Gewicht 1.52) in ein Mononitroderivat überführen, das aus Eisessig in gelben, mikroskopischen *Prismen krystallisirt*. Schmp. 177 — 178°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol.

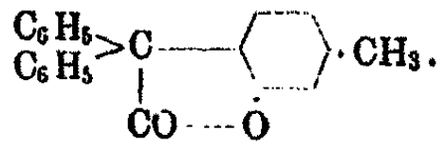
0.1744 g Sbst.: 6.9 ccm N (17°, 711 mm).

$C_{20}H_{15}O_5N$. Ber. N 4.01. Gef. N 4.32.

Weitere Nitrogruppen einzuführen, gelang bisher nicht.

Benzilsäure und m-Kresol.

m-Kresyldiphenylessigsäurelacton,



Die Condensation zwischen Benzilsäure und *m*-Kresol wurde ganz ähnlich der mit Phenol vorgenommen. Verwendet wurden 4 g Benzilsäure, 2.5 g *m*-Kresol, 45 ccm Benzol, 3.7 g Zinntetrachlorid. Kochdauer ¾ Stunden.

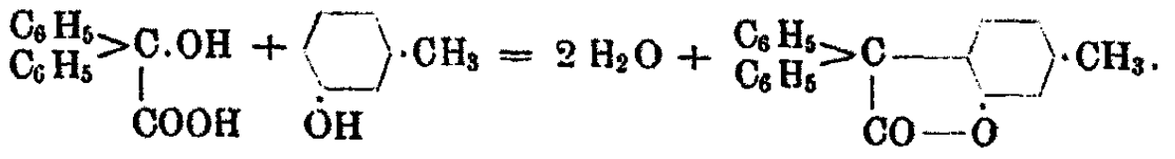
Nach dem Durchschütteln des Condensationsgemisches mit verdünnter Sodalösung (wie beim Phenolderivat) erhält man wieder eine Benzolschicht, die auf einer wässrig-alkalischen Schicht schwimmt. Aber in diesem Falle enthält, abweichend von der Condensation mit Phenol, nicht nur die alkalische Lösung, sondern auch die Benzollösung ein Reactionsproduct. Lässt man das Benzol zur Trockne verdunsten, so hinterbleibt eine braune, feste Masse, welche aus absolutem Alkohol in schneeweissen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 126°. Sie sind leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig, Aether, Chloroform, Benzol, in Methylalkohol dagegen selbst in der Hitze schwer löslich.

0.1965 g Sbst.: 0.6047 g CO_2, 0.0986 g H_2O.

$C_{21}H_{16}O_2$. Ber. C 84.00, H 5.33.

Gef. » 83.92, » 5.56.

In verdünnter Sodalösung ist die Substanz sogar beim Erhitzen vollkommen unlöslich, dagegen wird sie bei mehrstündigem Kochen mit concentrirter Kalilauge wenigstens theilweise gelöst. Diese filtrirte alkalische Lösung lässt auf Zusatz von Salzsäure einen weissen, zusammengeballten Niederschlag ausfallen, der in verdünnter, kalter Sodalösung glatt löslich ist, also Säurenatur besitzt. Dieses Verhalten im Verein mit der Analyse lässt keinen Zweifel darüber, dass hier ein Lacton vorliegt, welches — ähnlich wie das Lacton aus Mandelsäure und *m*-Kresol [1]) — im Sinne der folgenden Gleichung entstanden ist:

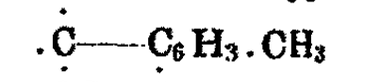


Die in der letzten Formel angenommene Stellung der Methylgruppe ist zwar sehr wahrscheinlich, aber nicht streng bewiesen. Die Ausbeute an rohem Lacton beträgt etwa 40 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

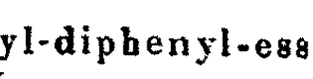
---

[1]) Bistrzycki und Flatau, diese Berichte 30, 130 [1897].

Die aus der alkalischen Lösung des Lactons ausgefällte Säure ist offenbar die zugehörige Oxysäure,

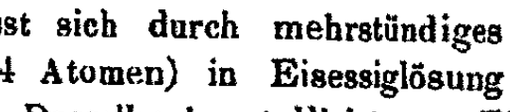


Sie zeigte leider so grosse Neigung, sich in das Lacton zurückzuverwandeln, z. B. schon beim Trocknen im Vacuum, dass sie nicht analysenrein erhalten werden konnte. Die ausserordentliche Beständigkeit des Lactonringes dürfte in diesem Falle in den sterischen Verhältnissen des Moleküls begründet sein. Anscheinend wirken die beiden am Methankohlenstoffatom sitzenden Phenylreste der Volumvergrösserung entgegen, welche die Gruppe



bei der Aufspaltung des Lactonringes erfahren dürfte.

Brom-*m*-kresyl-diphenyl-essigsäurelacton,



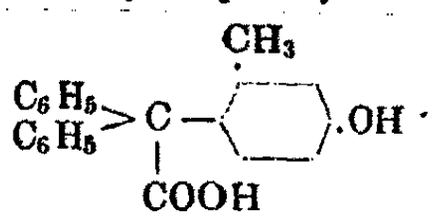
Das Lacton lässt sich durch mehrstündiges Kochen mit überschüssigem Brom (4 Atomen) in Eisessiglösung in ein Monobromderivat überführen. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in fast farblosen, mikroskopischen Täfelchen vom Schmp. 158—159°.

0.2211 g Sbst.: 0.1112 g AgBr.

$C_{21}H_{15}O_2Br$. Ber. Br 21.11. Gef. Br 21.39.

Das Brom steht höchst wahrscheinlich in *p*-Stellung zum Kresolsauerstoff.

m-Kresyl-diphenyl-essigsäure
(2-Methyl-4-oxy-triphenyl-essigsäure),



Die bei der Darstellung des *m*-Kresyldiphenylessigsäurelactons von der Benzolschicht getrennte Sodalösung giebt beim Uebersättigen mit Salzsäure einen flockigen Niederschlag, der, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, farblose Nädelchen bildet. Schmp. 212—213°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Aether, weniger in Benzol. Von kalter, verdünnter Sodalösung wird die Substanz bei kräftigem Schütteln aufgenommen.

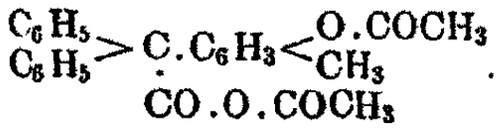
0.2126 g Sbst.: 0.6144 g CO_2, 0.1094 g H_2O.

$C_{21}H_{18}O_3$. Ber. C 79.25, H 5.66.
Gef. » 78.81, » 5.72.

Entstehungsweise, Zusammensetzung und Verhalten charakterisiren die Verbindung als die der *p*-Oxytriphenylessigsäure homologe *m*-Kresyldiphenylessigsäure. Die Ausbeute, in welcher die Säure erhalten wurde, ist sehr wechselnd: 21—44 pCt. der theoretisch möglichen.

Ein Silbersalz ist zwar als weisser, voluminöser Niederschlag darstellbar, ist aber so unbeständig, dass es nicht analysenrein zu erhalten ist.

Acet-*m*-kresyl-diphenyl-essigsäureanhydrid,



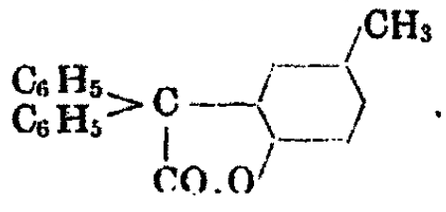
Auch die obige Säure nimmt wie die *p*-Oxytriphenylessigsäure bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler zwei Acetylgruppen auf. Farblose, mit einander verwachsene Täfelchen (aus Eisessig). Schmp. 189°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton; verhält sich gegen Sodalösung und Natronlauge wie das entsprechende Phenolderivat.

0.2270 g Sbst.: 0.6210 g CO_2, 0.1200 g H_2O.

$C_{25}H_{22}O_5$. Ber. C 74.63, H 5.47.
Gef. » 74.61, » 5.86.

Benzilsäure und p-Kresol.

p-Kresyl-diphenyl-essigsäurelacton,



Die Condensation mit *p*-Kresol wurde genau so wie mit dem *m*-Isomeren vorgenommen. Kochdauer 20 Minuten. Die nach der Behandlung des Reactionsgemisches mit Sodalösung erhaltene Benzolschicht hinterliess beim Verdunsten einen bräunlichen Rückstand, der aus Alkohol in kleinen, glänzenden, schwach gelblich gefärbten Prismen vom Schmp. 130° krystallisirte. Sie sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich. Von verdünnter, kochender Sodalösung werden sie garnicht, von kochender Kalilauge nur sehr schwierig aufgenommen. Erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erwies sich die Substanz als analysenrein.

0.2401 g Sbst.: 0.7392 g CO_2, 0.1248 g H_2O.

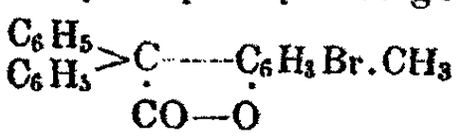
$C_{21}H_{16}O_2$. Ber. C 84.00, H 5.33.
Gef. » 83.97, » 5.77.

Die Analyse, sowie die Art der Darstellung und das Verhalten des Körpers begründen die in der Ueberschrift gegebene Lactonformel. Die Ausbeute an rohem Lacton beträgt etwa 83 pCt. der theoreti-

schen. Die zugehörige Oxysäure ist wie beim *m*-Kresyllacton zu unbeständig, als dass sie in reinem Zustande zu fassen gewesen wäre.

Beim *p*-Kresol war ein Eingriff des Benzilsäurerestes in die *p*-Stellung zum Hydroxyl nicht möglich, folglich die Bildung einer *p*-Oxysäure (wie etwa beim Phenol) nicht zu erwarten. Die bei der Verarbeitung des Condensationsgemisches erhaltene wässrig-alkalische Lösung enthält aber doch geringe Mengen (0.25 g aus 4 g Benzilsäure) eines Körpers von saurer Natur, der anscheinend ein Zersetzungsproduct der Benzilsäure vorstellt. Er enthält 73.31 pCt. Kohlenstoff und 6.34 pCt. Wasserstoff.

Brom-*p*-kresyl-diphenyl-essigsäurelacton,



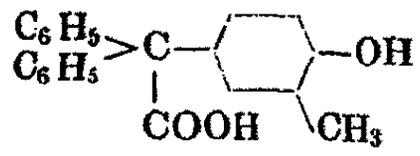
entsteht wie das oben beschriebene Bromlacton. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, schön ausgebildeten Tafeln, welche bei 161° schmelzen und sich in Benzol leicht, in Alkohol und Eisessig schwer lösen.

0.2464 g Sbst.. 0.1237 g AgBr.

$C_{21}H_{15}O_2Br$. Ber. Br 21.11. Gef. Br 21.34.

Benzilsäure und o-Kresol.

o-Kresyl-diphenyl-essigsäure,



Die Reaction wurde wieder wie beim *m*-Kresol geleitet. Die Benzolschicht gab beim Verdunsten keinen Rückstand; dagegen fiel aus der Sodalösung beim Uebersättigen mit Salzsäure die zu erwartende *o*-Kresyldiphenylessigsäure als weisser, voluminöser Niederschlag aus in einer Ausbeute von etwa 80 pCt. der theoretisch möglichen. Die Säure krystallisirt aus 50-procentiger Essigsäure in mikroskopischen, fast farblosen Täfelchen vom Schmp. 190°. In Alkohol, Eisessig, Aceton löslich, in Benzol schwer löslich, in Ligroïn fast unlöslich.

0.2265 g Sbst.: 0.6577 g CO_2, 0.1206 g H_2O.

$C_{21}H_{18}O_3$. Ber. C 79.25, H 5.66.
Gef. » 79.19, » 5.79.

Das Silbersalz schwärzt sich unmittelbar nach der Ausfällung. Versetzt man eine Lösung der Säure in der äquivalenten Menge Kalilauge mit überschüssigem Kupferacetat, so fällt ein schön grün gefärbter Niederschlag aus, der aber mehr Kupfer enthält als ein neu-

trales Kupfersalz erwarten liess (10.76 pCt. Kupfer statt 9.25 pCt.). Auch Elbs und Tölle[1]) haben von der Triphenylessigsäure kein normales Kupfersalz erhalten können.

Die Condensation von Benzilsäure mit weiteren einwerthigen Phenolen ist von Hrn. Geipert[2]) im unterzeichneten Laboratorium bereits eingehend untersucht worden.

Freiburg (Schweiz), I. Chem. Laboratorium der Universität.

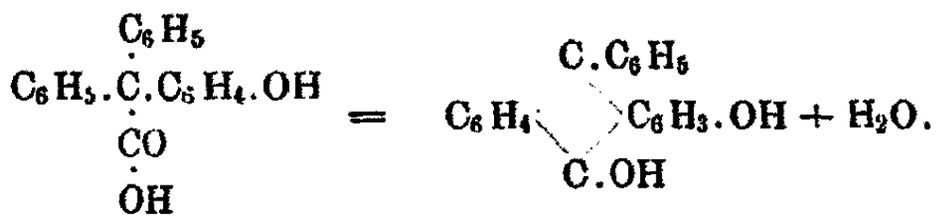
468. A. Bistrzycki und C. Herbst: Ueber das *p*-Oxytriphenylcarbinol.

[I. Mittheilung.]

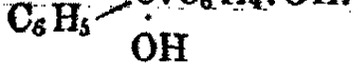
(Eingegangen am 14. August 1901.)

Wie Bernthsen[3]) gezeigt hat, lässt sich Formyldiphenylamin unter intramolekularer Wasserabspaltung in Acridin überführen.

Es erschien daher sehr wohl möglich, dass die in der vorstehenden Abhandlung beschriebene *p*-Oxytriphenylessigsäure in analoger Reaction ein Oxy-Phenylanthranol liefern könnte:



Aus diesem Grunde wurde die genannte Säure der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure unterworfen[4]).

p-Oxytriphenylcarbinol, 

Werden 2 g *p*-Oxytriphenylessigsäure mit 80 ccm concentrirter destillirter Schwefelsäure allmählich unter Kühlung übergossen, so löst sich erstere Säure unter starker Gasentwickelung und zwar mit gelber Farbe, welche schnell in ein tiefes Roth übergeht. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser fällt aus der gekühlten schwefelsauren Lösung ein flockiger, orange gefärbter Niederschlag (1.5 g) aus,

[1]) Journ. für prakt. Chem. N. F. 32, 625 [1885].

[2]) Ueber die Condensation von Benzilsäure mit einigen einwerthigen Phenolen. Inaug.-Dissert. Freiburg (Schweiz) 1900.

[3]) Ann. d. Chem. 224, 6 [1884].

[4]) Die ersten Vorversuche in dieser Richtung habe ich gemeinsam mit Nowakowski angestellt, jedoch ohne entscheidende Resultate. Bistrzycki.

welcher aus heisser, 50-procentiger Essigsäure auf Zusatz von viel heissem Wasser in glänzenden, orange gefärbten, kleinen Täfelchen krystallisirt (Substanz der Analysen I und II). Minder gut krystallisirt wird die Verbindung erhalten, wenn ihre kalte Lösung in Chloroform langsam mit Ligroïn versetzt wird (Substanz der Analyse III). Auch aus Benzol (Analyse IV), in welchem sie ziemlich schwer löslich ist, kann die Verbindung krystallisirt erhalten werden, endlich auch aus Benzol-Ligroïn (Analyse V). Die letzteren Krystallisationen aus den indifferenten Lösungsmitteln bezweckten zu beweisen, dass das Reactionsproduct — im Gegensatz zu einem später zu beschreibenden ätherartigen Anhydrid — durch das Umkrystallisiren aus wässriger Essigsäure nicht verändert wird.

Da die Substanz schon bei 70° verwittert, wurde sie zur Analyse im Vacuum über Natronkalk und (bei III—V) Paraffin [1]) getrocknet.

I. 0.1610 g Sbst.: 0.4834 g CO_2, 0.0845 g H_2O. — II. 0.1742 g Sbst.: 0.5245 g CO_2, 0.0920 g H_2O. — III. 0.1995 g Sbst.: 0.6030 g CO_2, 0.1050 g H_2O. — IV. 0.2007 g Sbst.: 0.6255 g CO_2, 0.1125 g H_2O. — V. 0.1967 g Sbst.: 0.5945 g CO_2, 0.1060 g H_2O.

$C_{19}H_{16}O_2$. Ber. C 82.60, H 5.79.
Gef. » I. 81.89, II. 82.44, III. 82.43, IV. 82.41, V. 82.44.
» H I. 5.83, II. 5.86, III. 5.84, IV. 6.03, V. 5.98.

Die Analysen zeigen, dass bei der Reaction keine Abspaltung von Wasser stattgefunden hat, sondern eine solche von Kohlenoxyd. Ein Condensationsversuch, bei welchem das sich entwickelnde Gas aufgefangen und qualitativ untersucht wurde, bestätigte das Vorliegen von Kohlenoxyd [2]). Das absolut schwefelfreie Reactionsproduct ist demnach als *p*-Oxytriphenylcarbinol zu betrachten. Es reiht sich diese Verbindung den Benzeïnen (p_2-Dioxytriphenylcarbinolen) und den Aurinen an.

Das *p*-Oxytriphenylcarbinol schmilzt bei 138—139°. Es ist schon in der Kälte leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton, etwas weniger leicht in Chloroform, noch weniger in siedendem Benzol. Auch in kalter, verdünnter Kalilauge löst sich der Körper und zwar farblos auf, während er von Sodalösung erst bei längerem Kochen und auch dann nur unvollständig aufgenommen wird.

Da von einem Oxytriphenylcarbinol nicht zu erwarten war, dass es gefärbt sei, haben wir viel Mühe darauf verwandt, unser Product farblos zu erhalten. Das gelang schliesslich nahezu — nachdem die Behandlung des Rohproductes mit verschiedenen Reductionsmitteln er-

[1]) C. Liebermann, diese Berichte 12, 1294 [1879].

[2]) Auch aus Benzilsäure spaltet sich übrigens beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure Kohlenoxyd ab. Klinger und Standke, diese Berichte 22, 1214 [1889].

folglos geblieben war — durch vielfaches (etwa sechsmaliges) Umkrystallisiren aus Essigsäure + Wasser.

Die so erhaltenen Krystalle erwiesen sich einzeln unter dem Mikroskop als völlig ungefärbt, während sie in grösserer Anzahl ein schwach gelbliches Pulver darstellten.

p$_2$-Dioxy-hexaphenyl-dimethyläther, $O[C(C_6H_5)_2.C_6H_4.OH]_2$.

Recht bemerkenswerth ist das Verhalten des Oxycarbinols beim Erhitzen. Schon bei 70° verwittern die Krystalle und nehmen hierbei eine etwas dunklere Farbe an. Die bei dieser Temperatur bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Substanz wurde sowohl direct analysirt (Analyse I), wie auch nach dem Umkrystallisiren aus Benzol (Analyse II).

0.1632 g Sbst.: 0.5105 g CO_2, 0.0868 g H_2O. — 0.2496 g Sbst.: 0.7800 g CO_2, 0.1320 g H_2O.

$C_{38}H_{30}O_3$. Ber. C 85.39, H 5.61.
Gef. » 85.23, 85.23, » 5.91, 5.87.

Den Analysen zufolge hat sich aus je zwei Molekülen des Oxycarbinols ein Molekül Wasser abgespalten.

Das Reactionsproduct ist in Alkali namentlich beim Erwärmen löslich, wenn auch merklich schwieriger als das Oxycarbinol. Somit kann die Anhydrisirung nur das Carbinolhydroxyl betroffen haben[1]), wonach die Bildung eines substituirten Methyläthers, $\gtrless C.O.C\lessgtr$, anzunehmen ist.

Um diese Wasserabspaltung ganz sicher zu stellen, wurde das Oxycarbinol in eine U-Röhre gebracht und in einem auf 90° erhitzten Schwefelsäurebade unter Durchleiten von trockner Luft so lange erhitzt, bis ein vorgelegtes Calciumchloridrohr keine Gewichtszunahme mehr erfuhr.

2.0758 g Sbst.: 0.0690 g H_2O. — 0.6364 g Sbst.: 0.0210 H_2O.
$2\,C_{19}H_{16}O_2 - H_2O$. Ber. H_2O 3.26. Gef. H_2O 3.32, 3.29.

Noch auffallender als diese leichte Aetherbildung aus dem Carbinol ist die Thatsache, dass sich der Aether überaus leicht in das Carbinol zurückverwandelt. Das geschieht schon beim Umkrystallisiren des Aethers aus 50-procentiger Essigsäure, wie die Analysen der so bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen und im Vacuum getrockneten Producte beweisen:

0.2106 g Sbst.: 0.6365 g CO_2, 0.1160 g H_2O. — 0.1735 g Sbst.: 0.5250 g CO_2, 0.0940 g H_2O.

$C_{19}H_{16}O_2$. Ber. C 82.60, H 5.79.
Gef. » 82.43, 82.53, » 6.12, 6.00.

---

[1]) Triphenylcarbinol ist nach Hemilian in Alkali unlöslich (diese Berichte 7, 1207 [1874]).

In seinen physikalischen Eigenschaften lässt sich der Aether von dem Carbinol nicht leicht unterscheiden. Der Schmelzpunkt ist der gleiche, was leicht erklärlich ist, da ja das Carbinol schon bei 70°, ohne zu schmelzen, in den Aether übergeht. Auch die Löslichkeitsverhältnisse sind nahezu die gleichen; dagegen krystallisirt der Aether aus Benzol in mikroskopischen Nädelchen, während das Oxycarbinol viel grössere Tafeln bildet.

p-Acetoxy-triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4.O.COCH_3).OH$.

Kocht man das *p*-Oxytriphenylcarbinol mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat einige Minuten, lässt das Gemisch nach Zusatz von kaltem Wasser 1—2 Stunden stehen und krystallisirt das ausgeschiedene Rohproduct aus Eisessig um, so erhält man ein in Alkali unlösliches Monoacetylderivat[1]). Analysen[2]):

I. 0.2617 g Sbst.: 0.7615 g CO_2, 0.1400 g H_2O. — II. 0.1980 g Sbst.: 0.5743 g CO_2, 0.1020 g H_2O. — III. 0.1825 g Sbst.: 0.5300 g CO_2, 0.0952 g H_2O. — IV. 0.1935 g Sbst.: 0.5635 g CO_2, 0.1050 g H_2O.

$C_{21}H_{18}O_3$. Ber. C 79.24, H 5.66.

Gef. C I 79.36, II 79.11, III 79.21, IV 79.42.
» H » 5.93, » 5.85, » 5.79, » 6.02.

Es hat also weder eine Acetylirung des Carbinolhydroxyls noch eine Aetherbildung an demselben stattgefunden. Da Letztere beim Erhitzen des Carbinols für sich so leicht eintritt (siehe oben), ist ihr Ausbleiben auffallend. Dagegen überraschte es uns nicht allzusehr, dass das Carbinolhydroxyl unacetylirt geblieben war. Wenn, wie in der vorstehenden Abhandlung erörtert wurde, die Carboxylgruppe in den triarylirten Säuren, z. B. in der Triphenylessigsäure (I), einen besonderen, merkwürdig schwach sauren Charakter annimmt, so erscheint es nicht sehr sonderbar, dass auch das Carbinolhydroxyl des analog gebauten Oxytriphenylcarbinols (II)

I. $(C_6H_5)_2C(C_6H_5).[COOH]$ II. $(C_6H_5)_2C(C_6H_4.OH).[OH]$

irregulär functionirt, was vielleicht in beiden Fällen auf sterische Ursachen zurückzuführen ist[3]). Wir sind bereits mit Versuchen beschäftigt, um die hier obwaltenden Verhältnisse weiter aufzuklären, möchten aber nicht verfehlen, darauf hinzuweisen, dass demnächst eine Arbeit von Herzig und Wengraf[4]) zu erwarten ist, die sich

[1]) Ein Diacetylderivat $C_{23}H_{20}O_4$ müsste enthalten C 76.67, H 5.56, ein diacetylirtes Anhydrid $C_{42}H_{34}O_5$: C 81.55, H 5.50.

[2]) Die Analysen rühren von Substanzen aus vier verschiedenen Darstellungen her.

[3]) Vergl. Bistrzycki in der Inaug.-Dissertation von R. Geipert, Freiburg (Schweiz). 1900, S. 15—16.

[4]) Vergl. Chem.-Ztg. 25, 535 [1901], Sitzungsbericht.

auf das gleiche Thema — das anomale Verhalten des Hydroxyls im Triphenylcarbinol — bezieht.

Das *p*-Acetoxytriphenylcarbinol krystallisirt in farblosen, mikroskopischen Täfelchen, die bei 136° schmelzen. Sie sind in Aceton, Aether, Chloroform schon in der Kälte leicht löslich, ein wenig schwerer in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich jedoch in Ligroïn. Von verdünnter, kalter Kalilauge werden sie nicht aufgenommen.

p$_2$-Diacetoxy-hexaphenyl-dimethyläther,
$O[C(C_6H_5)_2.C_6H_4.O.COCH_3]_2$,

wurde durch Acetyliren des obigen Dioxyhexaphenyldimethyläthers ganz so wie die eben beschriebene Acetylverbindung gewonnen (Analyse I). Dieselbe Verbindung haben wir einmal auch erhalten beim Acetyliren des Oxytriphenylcarbinols nach dem Verfahren von Franchimont[1]), d. h. durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, das eine Spur concentrirter Schwefelsäure enthielt (Analyse II). Im letzteren Falle findet also neben der Acetylirung gleichzeitig Aetherbildung statt.

0.2034 g Sbst.: 0.6065 g CO_2, 0.1070 g H_2O. — 0.1825 g Sbst.: 0.5452 g CO_2, 0.0956 g H_2O.

$C_{42}H_{34}O_5$. Ber. C 81.55, H 5.50.
Gef. » 81.36, 81.48, » 5.84, 5.78.

Bei einer Wiederholung der Acetylirung des Oxycarbinols nach Franchimont, unter anscheinend genau den gleichen Bedingungen, erhielten wir indessen wieder das Acetoxycarbinol (Analyse IV desselben).

Der Diacetoxyhexaphenyldimethyläther krystallisirt aus Eisessig in sechsseitigen, flachen Tafeln. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind von denen des Acetoxytriphenylcarbinols nicht merklich verschieden. Schmp. 136—137°.

p-Benzoxy-triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4.O.COC_6H_5).OH$.

Die Benzoylirung des Oxycarbinols nach Lossen[2]) und Baumann wurde vorgenommen unter Verwendung von 0.92 g Carbinol, 3.7 g Benzoylchlorid und 27 g 10-procentiger Natronlauge. Das Rohproduct krystallisirt aus Benzol-Ligroïn in farblosen, mikroskopischen Prismen vom Schmp. 132°, die in Aceton, Chloroform, Aether, Benzol in der Kälte, in Alkohol und Eisessig erst beim Kochen löslich, in Ligroïn und verdünnter Kalilauge unlöslich sind.

[1]) Compt. rend. 89, 711 [1879]; vergl. Skraup, Monatsh. 19, 458 [1898]; Freyss, Chem. Centralbl. 1899 [I], 835.

[2]) Ann. d. Chem. 265, 148 Anmerk. [1891].

0.1865 g Sbst.: 0.5625 g CO_2, 0.0940 g H_2O.

$C_{26}H_{20}O_3$. Ber. C 82.10, H 5.29.
Gef. » 82.26, » 5.60.

Die Analyse stimmt zwar gut auf ein Monobenzoylderivat, da aber der Unterschied in der Zusammensetzung gegenüber dem Dibenzoylderivat nur sehr klein ist, wurde noch die Acylirung mit *m*-Nitrobenzoylchlorid (unter sonst gleichen Bedingungen) ausgeführt.

p-(*m*-Nitrobenzoxy-)triphenylcarbinol,
$(C_6H_5)_2C(C_6H_4.O.COC_6H_4.NO_2).OH$,

krystallisirt aus Benzol-Ligroïn in zu Büscheln vereinigten, mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 150°. Die Löslichkeitsverhältnisse ähneln denen des Monobenzoylproductes.

0.2216 g Sbst.: 0.5960 g CO_2, 0.0940 g H_2O. — 0.2170 g Sbst.: 7.0 ccm N (24°, 709 mm).

$C_{26}H_{19}O_5N$. Ber. C 73.40, H 4.47, N 3.27.
Gef. » 73.35, » 4.71, » 3.38.

Ein Bis-[Nitrobenzoyl-]derivat würde 70.96 C, 3.94 H und 4.87 N verlangen. Demnach ist auch hier nur ein Hydroxyl des Oxycarbinols acylirt worden und zwar das Phenolhydroxyl, weil das Product in verdünnter, wässriger Kalilauge ganz unlöslich ist.

Dibrom-*p*-oxy-triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_2C(C_6H_2Br_2.OH).OH$.

Die Dibrom-*p*-Oxytriphenylessigsäure (vergl. die vorstehende Abhandlung) spaltet, analog der nicht bromirten Säure, bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure Kohlenoxyd ab, jedoch erst beim Erwärmen auf 50°. Das Rohproduct, ein ziegelrother Niederschlag, krystallisirt aus Eisessig in vierseitigen Täfelchen, die unter Braunfärbung und nach vorhergehendem Erweichen bei 225° schmelzen. Sie sind in Chloroform und in Benzol schon in der Kälte löslich, in Alkohol, Eisessig, Aceton, Aether erst beim Kochen, in Ligroïn so gut wie unlöslich. In verdünnter Kalilauge sind sie selbst beim Erwärmen nur mangelhaft löslich.

0.1990 g Sbst.: 0.3970 g CO_2, 0.0650 g H_2O. — 0.2275 g Sbst.: 0.2050 g AgBr.

$C_{19}H_{14}O_2Br_2$. Ber. C 54.54, H 3.34, Br 38.27.
Gef. » 54.41, » 3.62, » 38.35.

Tetrabrom-p_2-diacetoxy-hexaphenyl-dimethyläther,
$O[C(C_6H_5)_2.C_6H_2Br_2.O.COCH_3]_2$.

Das vorstehend beschriebene Bromproduct wird bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nicht allein im Phenolhydroxyl acetylirt, sondern erfährt auch eine Anhydrisirung im Carbinolhydroxyl. Es krystallisirt aus Eisessig in mit einander verwachsenen, flachen, mikroskopischen Tafeln, die bei 171° nach vor-

hergehendem Erweichen schmelzen. Sie sind in Aceton, Chloroform und Benzol schon in der Kälte leicht löslich, in Alkohol und Eisessig erst beim Kochen, in Aether und Ligroïn fast unlöslich.

0.2014 g Sbst.: 0.3995 g CO_2, 0.0640 g H_2O. — 0.1772 g Sbst.: 0.3498 g CO_2, 0.0550 g H_2O.

$C_{12}H_{30}O_5Br_4$. Ber. C 53.96, H 3.20.
Gef. » 54.10, 53.84, » 3.53, 3.44.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

Freiburg (Schweiz), I. Chem. Laboratorium der Universität.

469. A. Bistrzycki und K. Wehrbein: Synthese rein aromatischer tertiärer Säuren.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Unter rein aromatischen tertiären Säuren verstehen wir solche, bei denen die Carboxylgruppe an einem Kohlenstoffatom haftet, dessen übrige drei Affinitäten an drei Benzolkerne direct gebunden sind. Die einfachste derartige Säure und — soviel uns bekannt — zugleich die einzige [1]) bisher dargestellte [2]) ist die Triphenylessigsäure. Nach Elbs und Tölle [3]), welche diese Säure relativ am eingehendsten untersucht haben, besitzt dieselbe einen so merkwürdigen chemischen Charakter, dass sie ein noch specielleres Studium durchaus verdient. »Man sollte erwarten, dass durch Einführung dreier Phenylgruppen für drei Wasserstoffatome die sauren Eigenschaften der Essigsäure vermehrt würden; die ist jedoch nicht der Fall, die Triphenylessigsäure ist eine so schwache Säure, dass nach dem gewöhnlichen Verfahren ihre Salze gar nicht gewonnen werden können. Es muss das durch die Bindung der Carboxylgruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom bedingt sein; denn die Trimethylessigsäure bildet auch wenig beständige und leicht saure Salze [4])« (E. und T.). Nicht minder auffällig ist, dass die Tri-

[1]) Eine zweite derartige Säure, die Di-*p*-tolylphenylessigsäure, glaubte Thörner unter den Händen gehabt zu haben (Ann. d. Chem. 189, 123 [1877]). Er hat aber später diese Annahme selbst als unwahrscheinlich bezeichnet (Thörner und Zincke, *diese Berichte* 11, 70, Anm. 2 [1878]). Vergl. Auger, Bull. d. l. Soc. chim. [3] 21, 452 [1899].

[2]) Abgesehen von den vorstehend von Bistrzycki und Nowakowski beschriebenen.

[3]) Journ. für prakt. Chem. N. F. 32, 622 [1885].

[4]) Butlerow, Ann. d. Chem. 173, 359 [1874].

phenylessigsäure, mit Methylalkohol und Salzsäuregas in der Hitze behandelt, nur zu 20 pCt. esterificirt wird, was Heyl und V. Meyer[1]) gleichfalls auf die tertiäre Natur des Kohlenstoffatoms zurückführen, das die Carboxylgruppe trägt.

Leider ist die Triphenylessigsäure so schwer zugänglich[2]), dass dadurch ihre weitere Untersuchung sehr erschwert wird.

Es ist uns nun gelungen, in einem Kern alkylirte Homologe der Triphenylessigsäure in sehr bequemer Weise darzustellen, indem wir die von Bistrzycki und Nowakowski aufgefundene Condensation von Benzilsäure mit Phenolen (vergl. die vorhergehende Abhandlung) auf die Benzolhomologen übertragen haben.

Diphenyl-*p*-tolyl-essigsäure, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4.CH_3).COOH$.

Wird eine Lösung von 4 g Benzilsäure in 80 ccm Toluol nach Zusatz von 3 g Zinntetrachlorid 5 — 6 Stdn. unter Rückfluss in gelindem Sieden erhalten, so färbt sich die Mischung allmählich dunkel. Sie wird nun mit überschüssiger, mässig concentrirter, schwach erwärmter Sodalösung im Scheidetrichter kräftig durchgeschüttelt. Die nach einigem Stehen abgeschiedene, wässrig-alkalische Schicht sammt der ausgefallenen Zinnsäure wird von der darauf schwimmenden Benzolschicht abgelassen, filtrirt und mit sehr verdünnter Salzsäure übersättigt. Der entstandene Niederschlag krystallisirt aus Alkohol auf Zusatz von etwas Wasser in farblosen, wetzsteinähnlichen, meist zu Krystallwarzen vereinigten Täfelchen vom Schmp. 205°, die in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform leicht, in Ligroïn sehr schwer löslich sind. Von kalter, mässig concentrirter Sodalösung werden sie beim Schütteln klar gelöst, noch leichter beim Anwärmen.

0.2424 g Sbst.: 0.7430 g CO_2, 0.1402 g H_2O. — 0.1234 g Sbst.: 0.3770 g CO_2, 0.0670 g H_2O.

$C_{21}H_{18}O_2$. Ber. C 83.44, H 5.96.
Gef. » 83.60, 83.32, » 6.42, 6.03.

Nach der Entstehungsweise und der Zusammensetzung des Reactionsproductes ist dasselbe entweder als Diphenyltolylessigsäure (I) oder als Diphenylbenzylessigsäure (II) betrachten.

I. $(C_6H_5)_2C(C_6H_4.CH_3).COOH$. II. $(C_6H_5)_2C(CH_2.C_6H_5).COOH$.

Die letztere Säure ist bereits bekannt und nach der Beschreibung Neure's[3]) mit der vorliegenden Säure nicht identisch (Schmp. 162°

[1]) Diese Berichte 28, 2789 [1895].

[2]) E. und O. Fischer, Ann. d. Chem. 194, 261 [1878]; E. Fischer und Jennings, diese Berichte 26, 2225 [1893]; Hanriot und Saint-Pierre, Bull. d. l. Soc. chim. [3] 1, 778 [1889]; Heyl und V. Meyer, diese Berichte 28, 2782 [1895]; Elbs und Tölle, l. c.

[3]) Ann. d. Chem. 250, 147 [1889].

bei II). Demnach kommt unserer Säure die Formel I zu. Selbstverständlich werden wir uns von der Verschiedenheit beider Säuren auch noch durch den directen Vergleich derselben zu überzeugen suchen.

Wahrscheinlich hat bei der Bildung der Diphenyltolylessigsäure der Carbinolrest der Benzilsäure in die Para-Stellung zum Methyl eingegriffen. Die Ausbeute an roher Säure beträgt etwa 80 pCt. der theoretisch möglichen.

Das Silbersalz, in der üblichen Weise dargestellt, bildet einen weissen Niederschlag.

0.2062 g Sbst.: 0.0548 g Ag.

$C_{21}H_{17}O_2Ag$. Ber. Ag 26.41. Gef. Ag 26.58.

Ester, sowie ein Bromproduct der Säure sind gleichfalls schon dargestellt. Auch ist die Condensation schon mit einigen anderen Benzolhomologen ausgeführt worden. Wir werden darüber weiter berichten, sobald das Verhalten dieser Verbindungen näher erforscht sein wird.

Freiburg (Schweiz). I. Chem. Laboratorium der Universität.

---

470. A. Bistrzycki und E. Stelling: Das Verhalten von Brom zu den ungesättigten Condensationsproducten aus substituirten Benzaldehyden und Benzylcyanid.

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Es ist bereits eine nicht unbeträchtliche Anzahl von Körpern bekannt, die trotz der in ihnen vorhandenen Doppelbindung Brom zu addiren nicht im Stande sind. C. Liebermann[1]) hat mehrere ungesättigte Säuren citirt, denen das Bromadditionsvermögen fehlt. Wie er — wohl mit Recht — annimmt, wird in diesen Fällen die Aufnahme der Bromatome dadurch verhindert, dass andere, stark negative Radicale an die Aethylenkohlenstoffatome (d. h. die unter einander doppelt gebundenen Kohlenstoffatome) bereits gebunden sind. Allein es giebt, wie Biltz (loc. cit. pag. 234 u. 263) ausführt, auch ungesättigte Verbindungen, deren Unvermögen, Brom zu addiren, sich auf die eben genannte Art nicht erklären lässt, sondern bei denen allem Anscheine nach die relativ grosse Raumerfüllung der an die

[1]) Diese Berichte 28, 144 [1895]. Andere ungesättigte Verbindungen, bei denen die Bromaddition ausblieb, nennen: Biltz, Ann. d. Chem. 296, 231 [1897]; Auwers, ebenda S. 234; Riedel, Journ. f. prakt. Chem., N. F. 54, 542 [1896]; Fulda, Monatsh. f. Chem. 20, 712 [1899]; Stelling, Inaug.-Dissert. (Freiburg [Schweiz], 1898), S. 29, 30 u. 35.

Aethylenkohlenstoffatome gebundenen Radicale die Anlagerung der Bromatome verhindert.

Bei Gelegenheit einer anderen Arbeit wurden wir auf eine Gruppe von ungesättigten Verbindungen aufmerksam, die nach den Angaben der Literatur zum Theil gleichfalls kein Brom addiren, nämlich auf die Condensationsproducte aus substituirten Benzaldehyden und Benzylcyanid.

Die von V. Meyer[1]) entdeckte Reaction zwischen Benzaldehyd und Benzylcyanid wurde von H. V. Frost[2]) auf substituirte Benzaldehyde übertragen. Dabei fand Letzterer, dass die Verbindungen aus *p*-Nitro-, sowie aus *p*-Methoxy-Benzaldehyd und Benzylcyanid, ferner aus *p*-Methoxybenzaldehyd und *p*-Brombenzylcyanid kein Brom addiren, während sich an die Producte aus Benzaldehyd oder *m*-Nitrobenzaldehyd und Benzylcyanid Brom glatt anlagert[3]). Die Verbindung aus Anisaldehyd und *p*-Brombenzylcyanid nimmt zwar Brom auf, jedoch nicht additiv, sondern indem dieses in einen der beiden Benzolkerne substituirend eintritt.

Danach konnte es scheinen, als wenn die Anwesenheit eines Substituenten in der *p*-Stellung des Aldehydkernes bei den oben genannten Verbindungen der Addition von Brom hinderlich sei[4]). Um diese unsere Vermuthung zu prüfen, haben wir die Condensationsproducte aus einigen anderen, para-substituirten Aldehyden und Benzylcyanid auf ihr Verhalten gegen Brom untersucht und dabei nach Möglichkeit die isomeren Ortho- und Meta-Verbindungen zum Vergleich herangezogen. Mit Rücksicht auf die erwähnten Angaben Frost's über die Anisaldehyd-Derivate beschäftigten wir uns zunächst mit den zumeist noch unbekannten Producten aus Oxyaldehyden sowie aus deren Alkyläthern, obgleich vorauszusehen war, dass hier die leichte Bromirbarkeit des Phenolkerns störend wirken konnte.

Dabei hat sich nun ergeben, dass die Producte aus einigen parasubstituirten Aldehyden (Piperonal und *p*-Oxybenzaldehyd) allerdings kein Brom addiren, sondern dass dieses nur substituirend einwirkt und zwar auch dann, wenn es in reichlichem Ueberschuss vorhanden ist. Dasselbe ist bei der Verbindung aus Anisaldehyd der Fall, die leicht ein Dibromsubstitutionsproduct liefert, während Frost keine Einwirkung von Brom auf sie constatiren konnte. In diesem Sinne

[1]) Diese Berichte 21, 356 Anm. [1888].

[2]) Ann. d. Chem. 250, 157 [1889].

[3]) Auch der isomere Körper aus *o*-Nitrobenzaldehyd addirt Brom (das sich beim Schmelzen des Productes abspaltet), jedoch nicht glatt (Frost).

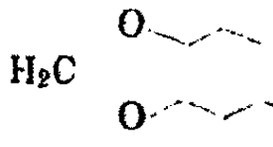
[4]) Die Beobachtung, dass das Product aus Anisaldehyd und *p*-Chlorbenzylcyanid in ätherischer Lösung bei 0° Brom addirt, wurde erst nach dem Abschluss unserer Arbeit publicirt (v. Walther und Wetzlich, Journ. f. prakt. Chem., N. F. 61, 189 [1900]).

verstehen wir wenigstens die Angabe Frost's: »Das Bromadditionsproduct dieses Nitrils konnte nicht erhalten werden« — da er, wenn er eine substituirende oder überhaupt eine Einwirkung des Broms beobachtet hätte, dies jedenfalls ebenso angegeben hätte, wie bei seiner oben erwähnten Verbindung aus Anisaldehyd und *p*-Brombenzylcyanid.

Wenn nun bei den in Rede stehenden, para-substituirten, ungesättigten Nitrilen die Bromaddition ausbleibt, *nachdem* das Brom in den Kern des Aldehydrestes eingetreten ist, so ist man nicht mehr berechtigt, die Anwesenheit des Para-Substituenten als die Ursache, wenigstens nicht als die alleinige Ursache, für das Ausbleiben der Bromaddition zu betrachten. Auch das in den Kern aufgenommene Brom kann hierbei eine hindernde Wirkung ausüben. — Dass aber der ursprüngliche Para-Substituent nicht ganz ohne Einfluss auf den Gang der Bromeinwirkung ist, ergiebt sich daraus, dass bei den untersuchten *m*- und *o*-substituirten Isomeren neben der Substitution theilweise doch eine Addition von Brom eintritt.

Zur Klarlegung dieser Verhältnisse bedarf es noch eingehenderer Untersuchungen. Der Umstand, dass der Eine von uns verhindert ist, weiter daran theilzunehmen, veranlasst uns, das bisher gewonnene Material zu veröffentlichen.

Das *α*-Phenylpiperonylsäurenitril,



aus Piperonal und Benzylcyanid ist inzwischen auch von R. v. Walther und Wetzlich[1]) dargestellt worden. Die Angaben dieser Herren decken sich mit unseren Beobachtungen[2]). Es krystallisirt aus wässrigem Alkohol in zu Aggregaten vereinigten Blättchen.

α-Phenylbrompiperonylsäurenitril,
$C_7H_4O_2Br.CH:C(C_6H_5).CN$.

Fügt man zu einer Lösung des obigen Nitrils (1 g) in Chloroform (10 ccm) Brom (1.3 g, entsprechend 4 Atomen), so zeigt die bald auftretende starke Bromwasserstoff-Entwickelung, dass das Brom substituirend wirkt. Das Product krystallisirt aus Eisessig in schwach gelblichen Prismen vom Schmp. 179°, die in Alkohol ziemlich schwer, in kaltem Chloroform oder warmem Benzol leicht löslich sind. Trotz des angewandten Bromüberschusses ist nur ein Bromatom aufgenommen worden (Analyse III) und zwar im Piperonalrest. Dieselbe Verbindung entsteht nämlich auch (Analysen I und II) bei der Con-

[1]) Journ. f. prakt. Chem., N. F. 61, 190 [1900].
[2]) Vergl. E. Stelling, Inaug.-Dissert., S. 18. Freiburg (Schweiz), 1898.

densation von Brompiperonal[1]) und Benzylcyanid vermittelst Natriumäthylat in warmer alkoholischer Lösung[2]).

I. 0.1896 g Sbst.: 7.4 ccm N (22°, 708 mm). — II. 0.1990 g Sbst.: 0.1158 g AgBr. — III. 0.1703 g Sbst.: 0.0975 g AgBr.

$C_{16}H_{12}O_2NBr$. Ber. N 4.27, Br 24.39.
Gef. » 4.13, » 24.76, 24.36.

α-Phenyl-*p*-oxyzimmtsäurenitril, $\overset{(4)}{HO}.C_6H_4.\overset{(1)}{CH}:C(C_6H_5).CN$.

Die Condensation von *p*-Oxybenzaldehyd mit Benzylcyanid schien anfangs bei mehrfach wiederholter Ausführung (im Sommer 1898) nicht die geringste Schwierigkeit zu bieten: Eine Lösung von 3 g des Aldehyds (1 Mol.) in 20 ccm absolutem Alkohol wurde mit einer Lösung von 1 g Natrium (fast 2 Atome) in 25 ccm absolutem Alkohol und mit 3 g Benzylcyanid (1 Mol.) bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden sich selbst überlassen. Dann wurde das Gemisch, das sich tief kirschroth gefärbt hatte, mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Das in quantitativer Ausbeute ausgefällte weisse Condensationsproduct wurde beim Umkrystallisiren aus mässig verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln erhalten, die sich, wenn feucht, an der Luft langsam röthlich färbten. Sie schmolzen bei 192° und waren in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, ausser in Ligroïn, in der Wärme leicht löslich. In Chloroform lösten sie sich schon in der Kälte.

0.1856 g Sbst.: 0.5545 g CO_2, 0.0904 g H_2O.

$C_{15}H_{11}ON$. Ber. C 81.45, H 4.98.
Gef. » 81.47, » 5.39.

Fügte man Brom (0.5 g) zu einer Lösung der Substanz (1 g) in Chloroform (40 ccm), so fand beim Stehen im zerstreuten Tageslicht keine glatte Addition statt. Ganz allmählich trat eine sehr schwache Bromwasserstoff-Entwickelung auf; doch wurde selbst nach Wochen die Lösung nicht entfärbt. In Schwefelkohlenstoff gelöst, nahm die Substanz gar kein Brom auf.

Um diese Additionsversuche weiter zu variiren, wollten wir im folgenden Winter das Condensationsproduct abermals darstellen. Allein dies gelang jetzt nicht mehr, trotz Verwendung der gleichen Ausgangssubstanzen und äusserst vielfacher Abänderungen der Reactionsbedingungen[3]), und trotzdem wir die verschiedensten Condensationsmittel anwandten. Immer wurden dunkelrothe Harze erhalten. Die Vermuthung lag nahe, dass bei den ersten Versuchen im Sommer das Licht[4]) von Einfluss gewesen sei; doch haben viele erneute Conden-

[1]) Oelker, diese Berichte 24, 2593 [1891].
[2]) In kaltem Alkohol ist das Brompiperonal zu schwer löslich.
[3]) z. B. Verwendung von nur ganz geringen Mengen Natriumäthylat.
[4]) Vergl. z. B. Klinger und Standke, diese Berichte 24, 1340 [1891].

sationsversuche im Sonnenlicht während des nächsten Sommers auch nur zu unbrauchbaren Harzen geführt.

Dagegen gelingt es fast stets, ein mit dem obigen anscheinend stereomeres[1]) Condensationsproduct auf folgendem Wege zu erhalten:

3.7 g *p*-Oxybenzaldehyd, 3.5 g Benzylcyanid, 9 g rohe (30-procentige) Natronlauge und 9 ccm Wasser werden vermittelst eines Apparates[2]) eine Stunde durcheinander geschüttelt. Nach Zusatz von 10 ccm absolutem Alkohol wird das Gemisch, das sich anfänglich grün, dann braun färbt, abermals eine Stunde geschüttelt und hierauf einige Tage lang, soweit angängig, im directen Sonnenlicht[3]) stehen gelassen, bis der anfänglich gebildete weisse Niederschlag in Lösung gegangen ist und eine Probe der Flüssigkeit beim Verdünnen mit Wasser (fast) kein Benzylcyanid mehr abscheidet. Nun wird das Ganze mit Wasser verdünnt, angesäuert und der dabei ausfallende Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Das so gewonnene Condensationsproduct (2 g nach der Krystallisation) hat fast den gleichen Schmelzpunkt wie das oben beschriebene, *nämlich 190—191°*, und ist mit ihm gleich zusammengesetzt:

0.2270 g Sbst.: 13.6 ccm N (17°, 707 mm).

$C_{15}H_{11}ON$. Ber. N 6.33. Gef. N 6.46.

Es unterscheidet sich aber von dem Vorigen ganz unzweideutig dadurch, dass es in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol so gut wie unlöslich, in kaltem Eisessig nur schwer löslich ist.

Diese Unlöslichkeit (bezw. Schwerlöslichkeit) in den in Betracht kommenden Lösungsmitteln verhinderte die angestrebten Versuche zur Bromaddition in der üblichen Form (d. h. in Lösung).

Das in Chloroform unlösliche Condensationsproduct gab beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat ein

Acetylderivat, $C_9H_3O.\overset{(4)}{O}.C_6H_4.\overset{(1)}{C}H:C(C_6H_5).CN$.

Farblose Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 121—122°.

0.2256 g Sbst.: 11 ccm N (15°, 713 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N$. Ber. N 5.32. Gef. N 5.35.

Zum Vergleich mit dem *α*-Phenyl-*p*-oxyzimmtsäurenitril wurde jetzt das *m*-Isomere dargestellt:

α-Phenyl-*m*-oxyzimmtsäurenitril, $H\overset{(3)}{O}.C_6H_4.\overset{(1)}{C}H:C(C_6H_5).CN$.

Der *m*-Oxybenzaldehyd lässt sich gleich seinem *p*-Isomeren mit Benzylcyanid sowohl mit Hülfe von Natriumäthylat wie von wässrig-alkoholischer Natronlauge condensiren. Ein Unterschied zwischen

[1]) Stereomere Stilbenderivate sind schon in grosser Zahl bekannt.

[2]) Maull, diese Berichte 27, 1732 [1894].

[3]) Dasselbe scheint die Reaction zu beschleunigen.

den nach den beiden Verfahren gewonnenen Producten wurde hier nicht bemerkt. Verwendet man Natronlauge in der beim *p*-Oxybenzaldehyd beschriebenen Art, so scheidet sich gewöhnlich das Natriumsalz des Condensationsproductes in schönen, grossen Nadeln ab. Es empfiehlt sich, dieses Salz abzufiltriren und für sich mit Salzsäure zu zersetzen. Das so frei gemachte Oxynitril ist erheblich reiner als der aus der alkoholisch-alkalischen Mutterlauge auf Säurezusatz ausfallende Rest des Productes.

Das rohe *m*-Oxynitril krystallisirt aus Eisessig nach Zusatz von etwas Wasser langsam in Täfelchen, die zu Aggregaten vereinigt sind. Schmp. 106—107°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Eisessig, heissem Benzol, weniger in siedendem Schwefelkohlenstoff.

0.1568 g Sbst.: 0.4691 g CO_2, 0.1059 g H_2O. — 0.2073 g Sbst.: 12.3 ccm N (17°, 703 mm).

$C_{15}H_{11}ON$. Ber. C 81.45, H 4.98, N 6.33.
Gef. » 81.56, » 4.95, » 6.33.

Das Acetylderivat, $C_2H_3O.\overset{(3)}{O}.C_6H_4.\overset{(1)}{C}H:C(C_6H_5).CN$, krystallisirt ziemlich schwierig in flachen Nadeln (aus nur schwach erwärmtem Alkohol von 80 pCt.). Schmp. 75—76°.

0.2068 g Sbst.: 10.3 ccm N (16°, 710 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N$. Ber. N 5.32. Gef. N 5.42.

Dibromproduct, $C_{15}H_9ONBr_2$. Bei allmählichem Zusatz von überschüssigem Brom zu einer Lösung von *α*-Phenyl-*m*-oxyzimmtsäurenitril in Chloroform erfolgte sofort eine starke Bromwasserstoff-Entwickelung. Das Gemisch wurde bei Zimmertemperatur so lange (2 Tage) stehen gelassen, bis kein Bromwasserstoff mehr entwich. Darauf liess man das Chloroform und das nicht verbrauchte Brom verdunsten und trocknete den Rückstand auf Porzellan. Als dann das trockne Product auf kurze Zeit in einen Vacuumexsiccator gebracht wurde, zeigte sich, dass es sehr stark Bromwasserstoff abspaltete. Dasselbe geschah beim Umkrystallisiren des Körpers aus Chloroform-Ligroïn, wobei sehr kleine, feine Prismen vom Schmp. 182° in mangelhafter Ausbeute erhalten wurden. Die Brombestimmung

0.1845 g Sbst.: 0.1830 g AgBr.

Gef. Br 42.21

lässt nicht erkennen, ob ein durch Addition entstandenes Dibromid $C_{15}H_{11}ONBr_2$ (ber. Br 41.99) oder ein Disubstitutionsproduct $C_{15}H_9ONBr_2$ (ber. Br 42.22) vorliegt. Aber die erwähnte Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Rohproduct deutet darauf hin, dass ursprünglich ein bromsubstituirtes Additionsproduct,

$HO.C_6H_3Br.CHBr.CBr(C_6H_5).CN$,

entstanden war, das dann unter Verlust von Bromwasserstoff in ein ungesättigtes Dibromderivat, $HO.C_6H_3Br.CBr:C(C_6H_5).CN$, übergegangen ist.

Salicylaldehyd und Benzylcyanid liessen sich weder mit Hülfe von Natriumäthylat noch vermittelst Natronlauge mit einander condensiren. Im ersteren Falle schied sich sofort das gelbe normale Natriumsalz[1]) des Salicylaldehyds aus. Auch Vanillin blieb bei den Versuchen zur Condensation mit Benzylcyanid unverändert, während Cuminol dabei verharzte Producte lieferte.

α-Phenyl-*m*-äthoxyzimmtsäurenitril,

$$C_2H_5\overset{(3)}{O}.C_6H_4.\overset{(1)}{C}H:C(C_6H_5).CN.$$

Der *m*-Aethoxybenzaldehyd[2]) condensirt sich mit Benzylcyanid in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat sehr leicht. Das Reactionsproduct krystallisirt aus starkem Alkohol in aneinander gereihten Täfelchen vom Schmp. 72°. Sie sind sehr leicht in heissem Alkohol, kaltem Benzol oder Schwefelkohlenstoff löslich.

0.1843 g Sbst.: 0.5515 g CO_2, 0.1025 g H_2O.

$C_{17}H_{15}ON$. Ber. C 81.93, H 6.02.
Gef. » 81.61, » 6.18.

Dibromderivat, $C_{17}H_{13}ONBr_2$. Eine Lösung des *m*-Aethoxynitrils in Chloroform giebt bei allmählichem Zusatz von überschüssigem Brom (8 Atomen) sofort und schon in der Kälte eine reichliche Bromwasserstoff-Entwickelung, nach deren Aufhören die Lösung zur Trockne verdunstet und der krystallinische Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Glänzende Blättchen oder blendend weisse, dicht verfilzte Nädelchen vom Schmp. 119°. Schwer löslich in heissem Alkohol.

0.1980 g Sbst.: 0.1820 g AgBr.

$C_{17}H_{13}ONBr_2$. Ber. Br 39.31. Gef. Br 39.11.

Ob das vorliegende Dibromproduct die Formel

$C_2H_5O.C_6H_2Br_2.CH:C(C_6H_5).CN$

oder $C_2H_5O.C_6H_3Br.CBr:C(C_6H_5).CN$

besitzt, bleibt noch zu ermitteln.

«-Phenyl-*o*-äthoxyzimmtsäurenitril,

$$C_2H_5\overset{(2)}{O}.C_6H_4.\overset{(1)}{C}H:C(C_6H_5).CN,$$

wird aus Salicylaldehydäthyläther[3]) und Benzylcyanid vermittelst Natriumäthylat sehr glatt erhalten. Schneeweisse Nadeln (aus ver-

[1]) Cajar, diese Berichte 31, 2804 [1898].
[2]) G. Werner, diese Berichte 28, 2001 [1895].
[3]) Die schon oft untersuchte Aethylirung des Salicylaldehyds mit Aethyljodid und Alkali liefert stets auffallend unbefriedigende Ausbeuten. Wir befolgten die Vorschrift von Löw (Monatsh. f. Chemie 12, 395 [1891], wandten jedoch Aethylbromid (180 g) an. Wir erhielten 19 g Salicylaldehydäthyläther aus 40 g Salicylaldehyd. Vergl. auch Irvine, Journ. of the Chem. Soc. 79, 668 [1901].

dünntem Alkohol). Schmp. 82°. In den üblichen Lösungsmitteln löslich, ausser in Wasser und Ligroïn.

0.1987 g Sbst.: 0.5966 g CO_2, 0.1081 g H_2O.

$C_{17}H_{15}ON$. Ber. C 81.93, H 6.02.
Gef. » 81.88, » 6.04.

α-Phenyl-*o*-äthoxy-brom-zimmtsäurenitril-dibromid,
$C_2H_5O.C_6H_3Br.CHBr.CBr(C_6H_5).CN$.

Fügt man zu einer Lösung des obigen Nitrils in Schwefelkohlenstoff die äquimolekulare Menge Brom, so wird dieses zwar sehr leicht unter Bromwasserstoffentwickelung aufgenommen, allein das Reactionsproduct ist nicht einheitlich. Erst ein Ueberschuss von Brom (im Ganzen 6 Atome) liefert einen einheitlichen Körper, der beim Verdunsten der Lösung krystallisirt zurückbleibt und aus Alkohol in Täfelchen krystallisirt. Er schmilzt bei 144° unter Bromabspaltung. Löslich in kaltem Chloroform, heissem Eisessig; schwer löslich in heissem Alkohol.

0.2187 g Sbst.: 0.2536 g AgBr.

$C_{17}H_{14}ONBr_3$. Ber. Br 49.18. Gef. Br 49.33.

Die obige Constitutionsformel, nach welcher die Verbindung als ein bromsubstituirtes Additionsproduct erscheint, gründet sich auf die Bromabspaltung beim Schmelzen der Substanz.

α-Phenyl-*p*-methoxy-dibromzimmtsäurenitril,
$CH_3\overset{(4)}{O}.C_6H_2Br_2.\overset{(1)}{C}H:C(C_6H_5).CN$.

Wird eine Lösung von 2 g *α*-Phenyl-*p*-methoxyzimmtsäurenitril[1]) in 7 ccm Chloroform allmählich mit 4.1 g Brom (6 Atome) versetzt, so entweicht sofort Bromwasserstoff. Nach mehrtägigem Stehen der Lösung liess man sie zur Trockne verdunsten. Der krystallinische Rückstand liefert, aus Chloroform-Ligroïn umkrystallisirt, flache Prismen. Schmp. 186°. Schwer löslich in heissem Alkohol und in Aether, sehr leicht in heissem Benzol.

0.2094 g Sbst.: 0.1993 g AgBr. — 0.2005 g Sbst.: 0.1916 g AgBr.

$C_{16}H_{11}ONBr_2$. Ber. Br 40.71. Gef. Br 40.50, 40.67.

Spaltet bei mehrstündigem Erhitzen mit Natriumäthylat auf 100° kein Brom ab, wonach anzunehmen ist, dass die Bromatome nicht in der Seitenkette stehen.

[1]) Frost, Ann. d. Chem. 250, 159 [1889].

α-Phenyl-*m*-brom-*p*-methoxy-zimmtsäurenitril,

$$(4)\ CH_3O \atop (3)\ Br \!\!>\! C_6H_3.\overset{(1)}{C}H{:}C(C_6H_5).CN,$$

wurde aus *m*-Bromanisaldehyd[1]) und Benzylcyanid vermittelst Natriumäthylat dargestellt. Lange, seidenglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmp. 102°.

0.2004 g Sbst.: 0.1205 g AgBr.

$C_{16}H_{12}ONBr$. Ber. Br 25.47. Gef. Br 25.59.

α-Phenyl-*p*-methylzimmtsäurenitril,

$$\overset{(4)}{C}H_3.C_6H_4.\overset{(1)}{C}H{:}C(C_6H_5).CN,$$

aus *p*-Tolylaldehyd (von Dr. Schuchardt) und Benzylcyanid mit Natriumäthylat erhalten. Krystallisirt aus starkem Alkohol in wahrscheinlich rhombischen Prismen mit gerader Auslöschung, die sich beim Berühren mit einem Glasstabe oder beim Schütteln in Tafeln mit schiefer Auslöschung verwandeln; die Letzteren sind anscheinend monoklin, nach dem Klinopinakoïd ausgedehnt. Der Schmelzpunkt beider Formen liegt bei 61°. Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Alkohol, sowie in kaltem Benzol.

0.1630 g Sbst.: 0.5226 g CO_2, 0.0951 g H_2O. — 0.2042 g Sbst.: 12.8 ccm N (20°, 695 mm).

$C_{16}H_{13}N$. Ber. C 87.67, H 5.93, N 6.39.
Gef. » 87.43, » 6.48, » 6.58.

Nimmt Brom nur sehr langsam, im Verlaufe mehrerer Wochen, auf, wobei ein Substanzgemisch entsteht, das noch der Aufarbeitung harrt.

Freiburg (Schweiz). I. Chem. Laboratorium der Universität.

471. F. Kehrmann und G. Steiner: Ueber zwei neue Nitroaminodiphenylamine.

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Nach einigen vergeblichen Versuchen ist es uns schliesslich gelungen Orthonitrochlorbenzol mit Metaphenylendiamin und, wenn auch sehr wenig glatt, mit Orthophenylendiamin zur Umsetzung zu bringen. Ueber die hierbei resultirenden Diphenylamin-Derivate (F. I u. II) möchten wir nachstehend einige Mittheilungen machen:

I.

II.

[1]) Cahours, Ann. d. Chem. 56, 308 [1845]; v. Walther und Wetzlich, Journ. f. prakt. Chem., N. F. 61, 198 [1900].

2-Nitro-3'-aminodiphenylamin (F. I).

25 g Orthonitrochlorbenzol werden mit der gleichen Gewichtsmenge entwässertem gepulvertem Natriumacetat innig gemischt und in einen weithalsigen Rundkolben gebracht. Die eine Bohrung des denselben verschliessenden Korkstopfens trägt ein bis fast zum Niveau des Kolbeninhaltes reichendes, ziemlich weites Glasrohr, welches zum Einfüllen des Metaphenylendiamins dient, während durch die zweite Bohrung mittels eines in die Schmelze tauchenden engeren Glasrohres ein nicht zu rascher Kohlensäurestrom während der ganzen Dauer der Operation hindurchgeht. Den Kolben erhitzt man nun im Oelbade während 6—7 Stdn. auf 170—180°, indem man das Diamin langsam portionsweise hinzugiebt. Den tief dunkelgelbbraun gefärbten Kolbeninhalt bringt man, nöthigenfalls mit Hülfe von etwas Alkohol, in einen grossen Rundkolben, säuert mit verdünnter Salzsäure an und destillirt zunächst das unangegriffen gebliebene Nitrochlorbenzol mit Wasserdampf möglichst vollständig ab. Man kühlt nun ab und macht mit Ammoniak alkalisch, wodurch das Diphenylaminderivat zusammen mit Verunreinigungen ausfällt, während unangegriffenes Phenylendiamin in der Mutterlauge bleibt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und hierauf mit Aether wiederholt ausgeschüttelt, welcher die Verunreinigungen kaum löst. Die vereinigten, gelbroth gefärbten, ätherischen Auszüge werden filtrirt, der Aether abdestillirt, der Rückstand in wenig siedendem Alkohol gelöst, kurze Zeit mit Thierkohle gekocht, filtrirt und passend concentrirt. Man erhält so eine reichliche Krystallisation des Nitroaminodiphenylamins in sehr reinem Zustande, welche, abgesaugt und mit wenig eiskaltem Alkohol gewaschen, zur Weiterverarbeitung genügend rein ist. Aus der passend eingeengten Mutterlauge dieser Krystalle krystallisirt auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure nach kurzer Zeit das Sulfat der Base ziemlich vollständig aus. Dasselbe kann zur Reinigung ebenfalls gut aus siedendem Alkohol krystallisirt und durch Lösen in Wasser und Fällen mit Ammoniak in die reine Base verwandelt werden. Die Gesammtausbeute an Letzterer, bezogen auf das angewandte Nitrochlorbenzol, betrug durchschnittlich 40 pCt. der Theorie.

Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt man lange rothe Nadeln vom Schmp. 112°, welche etwas in siedendem Wasser mit orangegelber Farbe, leicht in Alkohol, Eisessig, Aether und Benzol löslich sind. Zur Analyse wurden die Krystalle fein gepulvert und bei 105° getrocknet.

$C_{12}H_{11}N_3O_2$. *Ber.* N 18.34. *Gef.* N 18.45.

Das Sulfat bildet aus Alkohol dicke gelbbraune Prismen oder feine gelbe Nadeln und ist in siedendem Wasser und Alkohol leicht löslich.

2.3'-Diaminodiphenylamin, .

Die Reduction des Nitroamins gelingt am besten durch Erwärmen mit concentrirter salzsaurer Zinnchlorür-Lösung in geringem Ueberschusse auf dem Wasserbade, bis die anfangs braungelbe Lösung hellgrün oder nahezu farblos geworden ist. Man dampft dann auf die Hälfte ein und versetzt mit dem gleichen Volum reiner rauchender Salzsäure, wodurch das Zinndoppelsalz fast völlig ausfällt. Man saugt ab, löst in Wasser, entzinnt mit Schwefelwasserstoff und dampft Filtrat und Waschwasser in einem mit Glastrichter bedeckten Rundkolben auf dem Drathnetze unter heftigem Sieden bis zur beginnenden Krystallausscheidung ein. Nach Zusatz des gleichen Volumens rauchender Salzsäure erstarrt die Lösung zu einem Brei schneeweisser, zolllanger, haarfeiner, concentrisch gruppirter Nadeln des reinen Chlorhydrats, welche nach dem Abkühlen abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet werden. Die Mutterlauge liefert, von neuem concentrirt, noch eine zweite unbeträchtliche Ausscheidung. In Wasser und Alkohol ist das Salz sehr leicht löslich. Am Licht und in Berührung mit Luft färben sich die Lösungen und auch die Krystalle langsam rosenroth. Bei Lichtabschluss lässt sich das trockne Salz jedoch jahrelang gut aufbewahren. Ein wie vorstehend beschrieben dargestelltes Präparat wurde zu der in der zweitfolgenden Arbeit [1]) mitgetheilten Synthese verwandt.

2-Nitro-2'-Aminodiphenylamin (F. II).

15 g Orthonitrochlorbenzol, 5 g Orthophenylendiamin und 15 g entwässertes, gepulvertes Natriumacetat wurden während 5 Stunden im Oelbade im Kohlensäurestrom auf 150—160° erhitzt.

Die Masse wurde mittels wenig Alkohol in einen grossen Rundkolben gebracht, dann wurden durch Destillation mit Wasserdampf Alkohol und Nitrochlorbenzol entfernt. Der Rückstand erwies sich als ein Gemenge von durch Oxydation des Orthophenylendiamins entstandenem Diaminophenazin und Fluorindin mit dem gesuchten Nitroaminodiphenylamin, welches sich wie folgt trennen liess. Die braune, halbfeste, an den Kolbenwandungen haftende Masse wurde in wenig Alkohol gelöst, mit etwas Salzsäure versetzt, mit viel Wasser verdünnt und mit Aether ausgezogen. Hierbei blieb Diaminophenazin in der sauren wässrigen Lösung. Der Aetherauszug wurde abdestillirt, der Rückstand in Alkohol gelöst und die Lösung mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt. Sofort schied sich das vorhandene Fluorindin als Sulfat aus und wurde abfiltrirt. Das mit mehr Schwefel-

[1]) Kehrmann und Nüesch.

säure versetzte Filtrat wurde mit Wasser verdünnt, der Alkohol weggekocht, nochmals heiss filtrirt und aus dem goldgelben Filtrat durch Ammoniak das Diphenylaminderivat ausgefällt. Zur Reinigung wurde dieses schliesslich noch einmal aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt. Man erhielt so gelbrothe Nadeln vom Schmp. 103°. Zur Analyse reichte die erhaltene geringe Menge leider nicht aus, die Eigenschaften des Körpers lassen indessen keinen Zweifel an seiner Natur zu, und die weiteren Versuche werden sich vor Allem auf die Verbesserung der Ausbeute zu erstrecken haben.

Genf, Juli 1901. Universitätslaboratorium.

---

472. F. Kehrmann und Emil Ott: Ueber das 14. Isomere des Rosindulins.

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Die bisher dargestellten dreizehn Isorosinduline enthalten die Amino-Gruppe entweder im Naphtalinkern oder Benzolkern des Naphtophenazins, dagegen war von denjenigen sechs, welche diese Gruppe in dem an den Azonium-Stickstoff gebundenen Phenyl enthalten, noch kein einziges dargestellt.

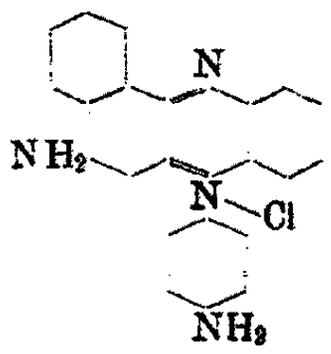
Bereits bekannt gewordene Analogie-Fälle erlaubten es zwar, vorauszusehen, dass der Einfluss der an einer dieser sechs Stellen befindlichen Amino-Gruppe auf die Farbe der beiden Stammkörper, des Phenylnaphtophenazoniums und seines Isomeren, verhältnissmässig gering, jedenfalls aber kleiner als in allen übrigen bereits studirten Fällen sich erweisen werde.

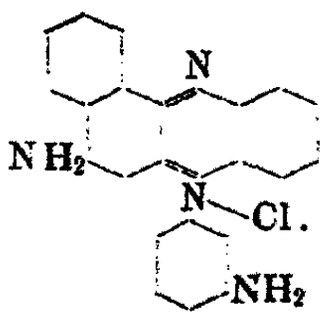
Immerhin war es doch wünschenswerth, die Richtigkeit dieser theoretischen Voraussetzungen durch Darstellung und Studium der betreffenden Farbstoffe zu prüfen und im Besondern zuzusehen: erstens, ob ein solcher Einfluss überhaupt messbar, und ferner, zutreffenden Falls, wie gross derselbe sich in jedem einzelnen Falle ergeben werde und nach welcher Richtung hin sich die Absorptionsverhältnisse ändern würden.

Von den in Betracht kommenden synthetischen Methoden schien diejenige von vornherein am aussichtsvollsten, welche auf der Condensation des β-Naphtochinons mit je einem der drei folgenden Diaminodiphenylamine

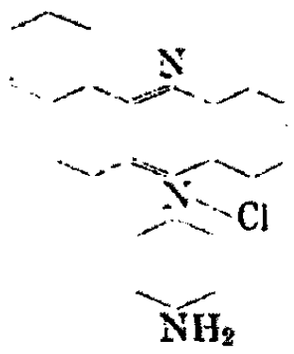
beruhen würde. Nachdem zunächst die Schwierigkeiten, welche sich der Darstellung dieser bisher unbekannten Basen anfangs entgegenstellten, wenigstens für die beiden ersten, glücklich überwunden waren, scheiterte die Durchführung der Synthesen an dem Umstand, dass sich β-Naphtochinon unter keiner Bedingung auch nur einigermaassen befriedigend mit denselben zu Azonium-Verbindungen condensirt.

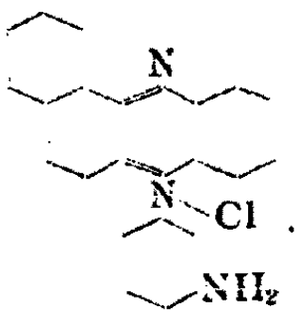
Dagegen zeigt sich ein zweiter Weg gangbar. 4-Amino-β-naphtochinon condensirt sich glatt mit beiden Aminen und liefert die beiden Amino-Rosinduline:





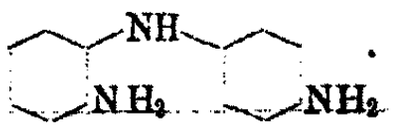
Aus diesen gelang es, nachdem die im Phenyl befindlichen Amino-Gruppen durch Acetyliren geschützt waren, die beiden anderen durch Entazotiren zu entfernen, sodass zwei der gesuchten neuen Isorosinduline, No. 14 und 15, resultirten.





Das Studium des Ersteren habe ich gemeinsam mit Hrn. Ott unternommen und theile die erhaltenen Resultate hier mit, während das 15. Isomere in der folgenden Arbeit [1]) beschrieben ist.

Experimenteller Theil.

2.4'-Diaminodiphenylamin, 

Das Chlorhydrat dieses Körpers haben wir ohne Schwierigkeit durch Reduction des Nietzki-Witt'schen [2]) Dinitrodiphenylamins

[1]) Kehrmann und Nüesch.

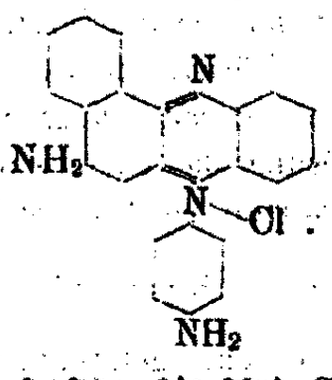
[2]) Nietzki und Witt, diese Berichte 12, 1400 [1879].

vom Schmp. 211.5° mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure erhalten. Die fast farblose Reductionsflüssigkeit versetzt man mit verdünnter Salzsäure, kocht den Alkohol weg und vermischt mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure. Nach 24 Stdn. saugt man das Zinndoppelsalz ab, wäscht etwas mit verdünnter Salzsäure, löst die Krystalle in Wasser und giesst in überschüssige verdünnte Natronlauge. Die in Gestalt farbloser Oeltropfen grossentheils ausgeschiedene Base wird in Aether aufgenommen und am einfachsten mit gasförmiger Salzsäure das Chlorhydrat in farblosen Nadeln gefällt, abgesaugt und getrocknet. Man kann auch den Aether wiederholt mit wässriger Salzsäure ausziehen und die vereinigten Extracte in einem offenen, mit Trichter bedeckten Kochkolben so lange durch heftiges Einkochen concentriren, bis eine Krystallisation beginnt. Nach dem Erkalten saugt man ab und erhält durch die gleiche Behandlung aus der Mutterlauge weitere Krystallisationen.

Die bei Gegenwart von viel freier Salzsäure erhaltenen, farblosen, langen, sich am Licht bald violet färbenden Prismen sind das Dichlorhydrat. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{12}H_{15}N_3Cl_2$. Ber. N 15.44. Gef. N 15.74.

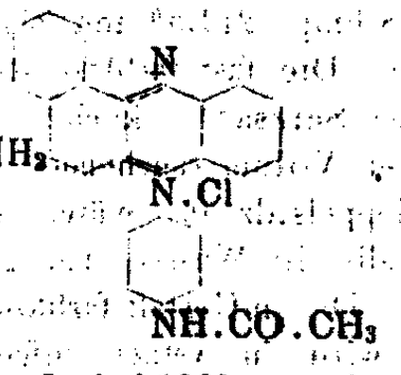
13.6-Diamino-phenyl-naphtophenazoniumchlorid,



Ein Mol.-Gew. Dichlorhydrat, 1¼ Mol.-Gew. 4-Amino-1.2-naphtochinon und die nöthige Menge Alkohol, d.i. auf 5 g Chinon etwa 100 ccm, werden auf dem Wasserbade so lange zu gelindem Sieden erhitzt, bis das Chinon in Lösung gegangen ist und die Flüssigkeit dunkelrothe Farbe angenommen hat. Man destillirt einen Theil des Alkohols ab und lässt erkalten. Nach 12—24 Stunden ist der grösste Theil des gebildeten Farbstoffs auskrystallisirt. Derselbe zeigt nach dem Absaugen und Waschen mit etwas kaltem Alkohol und schliesslich mit Aether die bereits früher[1]) beschriebenen Eigenschaften. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 60—70 pCt. der theoretischen. Das erhaltene Präparat erwies sich ohne weitere Reinigung zur Verwandlung in das Monacetylderivat geeignet.

[1]) Diese Berichte 31, 3076 [1898].

13-Acetamino-rosindulin,



Zur Darstellung des Chlorürs werden 5 g bei 100° getrockneten und fein zerriebenen Farbstoffs mit soviel Essigsäureanhydrid übergossen, dass ein dünner Brei resultirt, und das Gemisch in einem verschlossenen Kolben 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter zeitweisem Schütteln sich selbst überlassen. Unter diesen Umständen tritt nur eine Acetylgruppe ein, und zwar in die am Phenyl befindliche Aminogruppe. Das Reactionsproduct wird abgesaugt, mit etwas kaltem Essigsäureanhydrid gewaschen, in siedendem Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat nach dem Abkühlen mit einigen Cubikcentimetern verdünnter Salzsäure versetzt. Das als ziegelrothes Krystallpulver fast völlig ausgeschiedene Chlorid wird abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Das Salz wird so in Gestalt bronceglänzender, grosser, ziegelrother Krystallblätter erhalten, welche in kaltem Wasser und Alkohol wenig, weit mehr in siedendem mit rosindulinrother Farbe löslich sind. Die verdünnte alkoholische Lösung fluorescirt sehr stark ziegelroth. Englische Schwefelsäure löst mit blaugrüner Farbe. Ammoniak fällt aus der wässrigen Lösung die zinnoberrothe, flockig-krystallinische Base. Zur Analyse[1]) wurde das Chlorid bei 110° getrocknet.

$C_{24}H_{19}N_4ClO$. Ber. Cl 8.55. Gef. Cl 8.45.

Das Bichromat, welches gelegentlich der Chlorbestimmung als Nebenproduct gewonnen wurde, bildet ein in Wasser unlösliches, zinnoberrothes, krystallinisches Pulver. Es wurde zur Analyse bei 110—120° getrocknet.

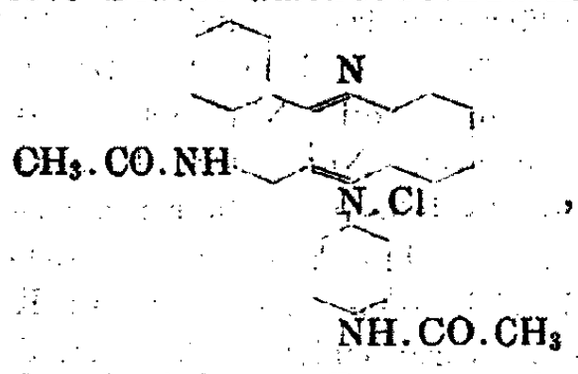
$(C_{24}H_{19}N_4O)_2Cr_2O_7$.	Ber. C 59.13,	H 3.90,	N 11.49,	Cr_2O_3 15.60.
	Gef. » 58.94,	» 4.07,	» 11.70,	» 15.48.

Dass die am Phenyl haftende Aminogruppe acetylirt ist, geht daraus hervor, dass durch Eliminiren der anderen nicht Rosindulin, sondern ein bisher unbekanntes Isomeres desselben entsteht.

---

[1]) Die in der Arbeit mitgetheilten Analysen sind von Hrn. Ott ausgeführt.

13.6-Diacet-aminorosindulin,



bildet sich sehr glatt durch kurzes Erwärmen des gepulverten Monacetylderivates oder des Diamins mit Essigsäureanhydrid zum Sieden, bei Gegenwart von etwas Natriumacetat. Sobald die Masse orangeroth geworden ist, kühlt man ab, verdünnt stark mit Wasser, filtrirt und versetzt mit verdünnter Salzsäure, wodurch das Chlorid als fein krystallinischer Niederschlag ausfällt. Dieser wird nach dem Absaugen und Waschen mit wenig kaltem Wasser aus Alkohol umkrystallisirt, aus welchem Lösungsmittel das reine Chlorid in goldgrün-glänzenden, blättrigen, orangegelben Krystallen anschiesst. Zur Analyse wurden diese gepulvert und bei 110° getrocknet.

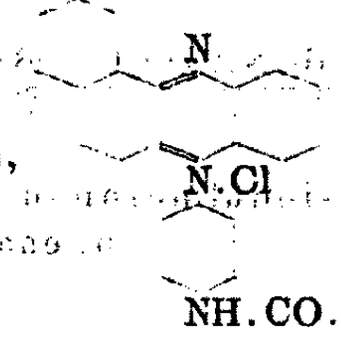
$C_{26}H_{21}N_4ClO_2$. Ber. Cl 7.77. Gef. Cl 7.63.

Das Bichromat bildet ein ziegelrothes, krystallinisches Pulver und wurde zur Analyse bei 110—120° getrocknet.

$(C_{26}H_{21}N_4O_2)_2Cr_2O_7$. Ber. C 58.97, H 3.96, N 10.58.
Gef. » 58.41, » 3.90, » 10.80.

Englische Schwefelsäure löst das Chlorid mit violetter Farbe, welche auf Wasserzusatz in orange umschlägt. Die orangerothe, alkoholische Lösung zeigt keine Fluorescenz und wird auf Zusatz von Ammoniak violetroth, indem die Base frei wird.

Acetyl-isorosindulinchlorid,



2 g Chlorid des letztbeschriebenen Monoacetylaminorosindulins wurden unter Eiskühlung in einem Gemisch von 50 ccm Wasser und 50 ccm reiner, concentrirter Schwefelsäure unter Schütteln aufgelöst und die blaugrüne Flüssigkeit so lange mit einer kalten, concentrirten, wässrigen Natriumnitritlösung titrirt, bis Farbenumschlag in ein klares Blutroth erfolgt war. Dann wurde in dünnem Strahle unter steter äusserer Eiskühlung in das doppelte Volumen Alkohol gegossen, nach 5 Minuten die unter Stickstoffentwickelung orangegelb gewordene Lö-

sung mit etwas verdünnter Salzsäure und dann sofort mit concentrirter, wässriger Eisenchloridlösung so lange versetzt, bis der entstandene flockig-krystallinische, braunrothe Niederschlag des Eisendoppelsalzes sich nicht weiter vermehrte. Nun wurde abgesaugt und mit kalt gesättigter, wässriger Kochsalzlösung vollkommen ausgewaschen. Hierbei tritt Zersetzung des Eisendoppelsalzes ein, und es hinterbleibt das ziemlich reine, nur noch mit Kochsalz und einem harzigen Nebenproduct verunreinigte Chlorid auf dem Filter.

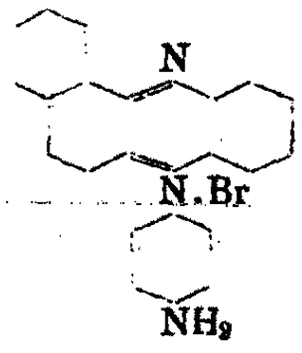
Nachdem durch vorsichtiges Waschen mit thunlichst wenig eiskaltem Wasser das Kochsalz möglichst entfernt war, wurde das Salz in wenig Alkohol kalt gelöst und durch fractionirtes Fällen mit Aether die harzige Substanz entfernt, wobei die filtrirte Lösung eine ziemlich helle, goldgelbe Farbe annahm. Nun würde mit dem mehrfachen Volumen Aether vermischt und 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, nach Verlauf welcher Zeit das Salz fast vollkommen auskrystallisirt war. Der Aether wurde nun abgegossen, der Rückstand im Kolben mit einer zur Auflösung nicht hinreichenden Menge kalten Alkohols zum dicken Brei angeschlemmt, abgesaugt, mit Aether-Alkohol und schliesslich mit reinem Aether gewaschen. So würde das Chlorid analysenrein in Gestalt goldgelber, blättriger Krystalle erhalten, welche in Alkohol und Wasser löslich sind. Diese Lösungen fluoresciren nicht merklich. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig-violetter Farbe, welche durch Wasserzusatz in gelb umschlägt. Zur Analyse wurde das Chlorid bei 110° getrocknet.

$C_{24}H_{18}N_3OCl$. Ber. Cl 8.88. Gef. Cl 9.03.

Das Bichromat, wie gewöhnlich erhalten, bildet ein orangerothes, in Wasser kaum lösliches Pulver und wurde bei 110° getrocknet.

$(C_{24}H_{18}N_3O)_2Cr_2O_7$. Ber. C 61.01, H 3.81, N 8.89, Cr 11.01.
Gef. » 60.83, » 3.89, » 9.01, » 10.75.

Iso-Rosindulinbromid No. 14 (13-Amino-phenyl-naphtophenazoniumbromid),



Das letztbeschriebene Acetylderivat wird in thunlichst wenig concentrirter Schwefelsäure kalt gelöst, mit Wasser bis zum Umschlagen der violetten Farbe in gelbroth versetzt und auf dem Wasserbade

während etwa einer Stunde erwärmt. Aendert sich hierbei die Farbe nicht weiter, so wird mit dem drei- bis vier-fachen Volumen kalten Wassers vermischt und die orangegelbe, deutlich bitter schmeckende Lösung mit festem Bromnatrium gesättigt. Hierdurch fällt nach kurzer Zeit das Bromid des Isorosindulins in Gestalt eines braunrothen, krystallinischen Pulvers fast vollkommen aus. Dasselbe wird nach einigen Stunden abgesaugt, mit ganz wenig eiskaltem Wasser und schliesslich mit Aether gewaschen. So dargestellt, ist die Verbindung ganz rein, falls von reinem Acetylderivat ausgegangen wird. Aus Wasser lässt sich das Salz nicht umkrystallisiren, da beim Erwärmen der zunächst klaren, braungelben Lösung rasch Trübung und Ausscheidung eines rothen Zersetzungsproductes eintritt. Die stark schwefelsaure Lösung kann dagegen längere Zeit, ohne Veränderung zu erleiden, auf dem Wasserbade erhitzt werden. Englische Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, welche auf Wasserzusatz in goldgelb umschlägt. Die nicht fluorescirende Lösung ist in dünner Schicht grünlich-gelb, in dicker dagegen braunroth gefärbt. Zur Analyse wurde das wie oben angegeben dargestellte Bromid bei 110° getrocknet.

$C_{22}H_{16}N_3Br$. Ber. Br 19.90. Gef. Br 19.49.

Wegen der geringen Haltbarkeit der neutralen, wässrigen Lösung des Salzes wurden zur Darstellung des Bichromats und des Chloroplatinats angesäuerte Lösungen benutzt.

In Folge davon wurden abnorm zusammengesetzte Doppelsalze von zu hohem Chrom- resp. Platin-Gehalt erhalten. Dieselben waren zur Analyse bei 110° getrocknet worden.

$(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 12.05. Gef. Cr 12.76.

$(C_{22}H_{16}N_3)_2PtCl_6$. Ber. Pt 18.45. Gef. Pt 21.60.

Die Resultate erklären sich unter der Annahme, dass die Niederschläge Gemische der ein- und zwei-säurigen Salze sind, was mit Rücksicht auf deren Darstellungsweise sehr wahrscheinlich ist. Bemerkungen über das Absorptionsspectrum der alkoholischen Lösung des hier beschriebenen Isorosindulins finden sich am Schlusse der folgenden Mittheilung.

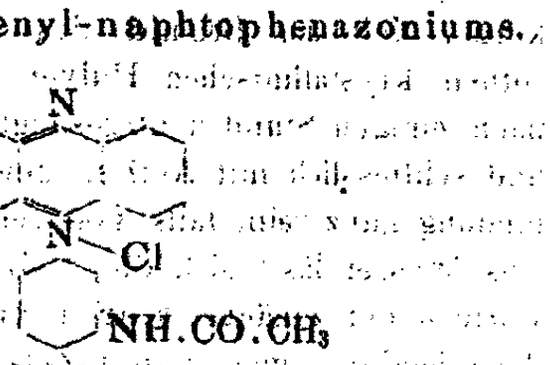
Genf, 25. Juni 1901. Universitätslaboratorium.

473. F. Kehrmann und P. Nüesch: Ueber das 15. Isomere des Rosindulins.

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Salze des 6.12-Diacetamino-phenyl-naphtophenazoniums.

Chlorid, $CH_3.CO.NH.$



6.2 g 4-Amino-1.2-naphtochinon und 6.8 g des in der zweitvorhergehenden Arbeit von Kehrmann und Steiner[1]) beschriebenen Chlorhydrats des 2.3'-Diaminodiphenylamins werden gepulvert und mit ca. 300 ccm Alkohol unter Zusatz von einem Tropfen verdünnter Salzsäure so lange zum gelinden Sieden erwärmt, bis sämmtliches Chinon in Lösung gegangen ist. Die dunkelblutrothe Lösung wird etwa auf die Hälfte eingekocht, noch warm mit etwas Aether versetzt und so lange im verstopften Kolben bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, als noch eine Vergrösserung der Quantität der bald beginnenden Krystallausscheidung stattfindet. Dann saugt man ab, wäscht erst mit wenig Alkohol, dann mit Aether-Alkohol und schliesslich mit reinem Aether die Mutterlauge weg und trocknet die noch ziemlich unreinen Krystalle bei 100°. Nach mehreren fehlgeschlagenen Versuchen, das Product direct durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol zu reinigen, zeigte es sich, dass die Ueberführung in das Diacetylderivat die Entfernung sämmtlicher Verunreinigungen gestattet.

Man erwärmt zu diesem Zweck das bei 100° getrocknete, fein zerriebene Diaminochlorid mit der Hälfte seines Gewichtes Natriumacetat und soviel Essigsäureanhydrid, dass während kurzen Siedens des Letzteren vollkommene Lösung unter Umschlag der anfangs blutrothen Farbe des Reactionsproducts in orangeroth eintritt. Alsdann verdünnt man mit etwa dem 10-fachen Volumen Wasser, erwärmt zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids kurze Zeit auf dem Wasserbade und kühlt ab. Hierauf wird von den unlöslich gewordenen, in Gestalt dunkler Flocken sehr vollständig ausgeschiedenen Verunreinigungen abfiltrirt und mit festem Kochsalz unter Umschütteln bis zur bleibenden Trübung versetzt. Nun wartet man, bis sich diese anfangs ölige Ausscheidung durch Reiben der Kolbenwandungen und Schütteln in gelbrothe, körnige Krystalle verwandelt hat und sättigt nun erst vollends mit festem Kochsalz. Der fast quantitativ ausgeschiedene Farbstoff

[1]) Siehe S. 3089.

wird abgesaugt und zur Entfernung der Mutterlauge so lange mit Eiswasser gewaschen, bis das ablaufende Filtrat sich deutlich zu färben beginnt. Durch Umkrystallisiren des abgesaugten Products aus siedendem Alkohol erhält man das Chlorid ganz rein in grün metallisch glänzenden, zinnoberrothen Nädelchen, welche in heissem Wasser und Alkohol nicht sehr leicht mit orangerother Farbe löslich sind. Diese Lösungen fluoresciren nicht merklich. Die rothviolette Lösung in englischer Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz orangegelb. Ammoniak und Alkalien fällen aus den gelbrothen Salzlösungen einen violetrothen, flockigen Niederschlag der Base. Zur Analyse[1]) wurde das Chlorid bei 110—120° getrocknet.

$C_{26}H_{21}N_4ClO_2$. Ber. Cl 7.76, N 12.24.
Gef. » 7.55, » 12.17.

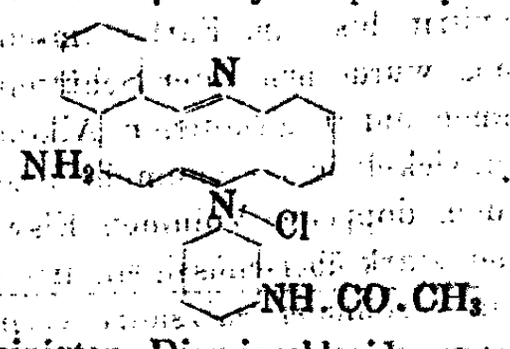
Das gelegentlich der Chlorbestimmung erhaltene Bichromat bildet einen in Wasser unlöslichen, fein krystallinischen, ziegelrothen Niederschlag, welcher zur Analyse bei 120° getrocknet wurde.

$(C_{26}H_{21}N_4O_2)_2Cr_2O_7$. Ber. C 58.97, Cr_2O_3 14.37.
Gef. » 59.40, » 14.43.

6.12-Diamino-phenyl-naphtophenazoniumchlorid.

Dieses Salz wird in reinem Zustande durch Einkochen einer mit etwas Salzsäure versetzten, alkoholischen Lösung des Diacetylderivates auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer krystallinischen Ausscheidung erhalten und scheidet sich aus der Lösung durch Abkühlen fast vollkommen aus. Aus Wasser und Alkohol krystallisirt es in kugeligen, dunkelrothen Nadelaggregaten und ist in diesen Lösungsmitteln leicht mit rosindulinrother Farbe löslich. Die alkoholische Lösung fluorescirt schwach ziegelroth. Englische Schwefelsäure löst grün, auf Wasserzusatz roth. Zum Zweck der Verwandlung in das neue Isorosindulin wurde es in das Monacetylderivat verwandelt.

12-Acetamino-6-amino-phenyl-naphtophenazoniumchlorid,



4.8 g des gereinigten Diaminochlorids wurden mit Essigsäureanhydrid zum dünnen Brei vermischt und während einiger Tage unter

[1]) Die in dieser Arbeit mitgetheilten Analysen sind von Hrn. Paul Nüesch ausgeführt.

zeitweisem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Man saugt ab, wäscht mit Aether, trocknet und krystallisirt aus siedendem Alkohol um.

So wurden hochrothe, metallgrün schimmernde, körnige Krystalle erhalten, welche in Alkohol und Wasser mit derselben Farbe wie das acetylfreie Product ziemlich schwer löslich sind. Die alkoholische Lösung besitzt eine sehr kräftige, gelblich-rothe Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit rein grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz in roth umschlägt. Zur Analyse wurde das Chlorid bei 110—120° getrocknet.

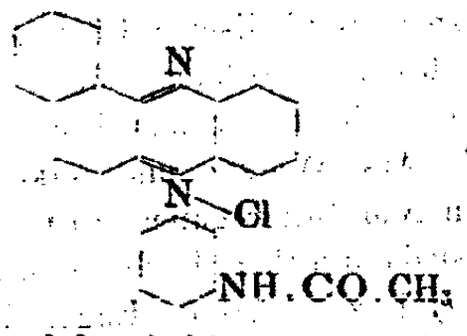
$C_{24}H_{19}N_4OCl$. Ber. Cl 8.55. Gef. Cl 8.34.

Das als Nebenproduct gelegentlich der Chlorbestimmung erhaltene Bichromat bildet einen hochrothen, krystallinischen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher bei 110—120° getrocknet und analysirt wurde.

$(C_{24}H_{19}N_4O)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 15.60, N 11.49.
Gef. » 15.66, » 11.64.

Acetyl-Isorosindulin No. 15.

12-Acetamino-phenyl-naphtophenazoniumchlorid,



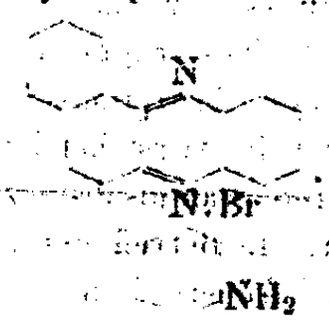
3.3 g des vorstehend beschriebenen Acetylderivates wurden in etwa 25 ccm eines durch Eiswasserkühlung auf 0° gehaltenen Gemisches gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure und Wasser unter Schütteln gelöst, und die blaugrüne Flüssigkeit mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Natriumnitrit bis zum Farbenumschlag in gelblich-roth titrirt. Die Diazolösung wurde nun unter Schütteln in dünnem Strahle in das doppelte Volumen auf 0° gehaltenen Alkohols gegossen, nach beendigter Stickstoffentwickelung die nunmehr braungelbe Lösung mit etwas Salzsäure und dem doppelten Volumen Eiswasser verdünnt und hierauf sofort mit einer stark überschüssigen, frisch bereiteten Lösung von Zinntetrachlorür in verdünnter Salzsäure vermischt.

Die Fällung des alsbald entstehenden, rothgelben, flockigen Niederschlages des Zinndoppelsalzes des neuen Farbstoffs wird durch Sättigen mit festem Kochsalz, nöthigenfalls nach vorheriger nochmaliger Verdünnung mit Wasser, so gut wie vollständig. Man saugt ab, wäscht zuerst mit Kochsalzlösung und dann mit reinem Wasser, bis

sich der Niederschlag zu lösen beginnt. Dieser wird hierauf durch Schütteln in einem Kolben in etwa 100 ccm Wasser suspendirt und eben zum Sieden erhitzt, wodurch das Zinndoppelsalz zersetzt und sämmtliches Zinn als Hydroxyd niedergeschlagen wird. Die filtrirte rothgelbe Lösung des Farbstoffchlorids wird nun mit festem Bromnatrium nahezu gesättigt, wodurch das Bromid als anfangs harzige, durch Reiben krystallinisch werdende Masse ausfällt, welche abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wird. Um dieses Product von harzigen Beimengungen zu befreien, löst man es in möglichst wenig kaltem Alkohol und fällt fractionirt mit Aether, welcher zuerst das Harz ausfällt. Da diese Fällung noch Farbstoff enthält, muss Lösen und Fällen öfters wiederholt werden. Die vom Harz befreiten ätherisch-alkoholischen Extracte werden vereinigt und in einem grossen Kolben mit sehr viel Aether, 1½—2 L, versetzt. Von dem nach 24 Stunden ausgefallenen Farbstoff wird abgegossen und dieser im Kolben mit etwas Aether abgewaschen. Das solchergestalt in genügend reinem Zustande erhaltene Bromid des Acetylisorosindulins ist in Wasser und Alkohol mit goldgelber Farbe sehr leicht löslich. Diese Lösungen fluoresciren nicht. Englische Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe, welche auf Wasserzusatz in goldgelb umschlägt. Das Product wurde nicht analysirt, sondern direct durch Verseifung in das zugehörige Isorosindulin verwandelt.

Isorosindulin No. 15.

12-Amino-phenyl-naphtophenazoniumsalze.



Bromid.

Das im Kolben befindliche Acetylderivat wurde zunächst in thunlichst wenig englischer Schwefelsäure kalt gelöst und die sich entwickelnden Dämpfe von Bromwasserstoff weggeblasen. Dann wurde unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade tropfenweise Wasser hinzugesetzt, wobei die anfangs violette Lösung rothgelb wurde und der Geruch nach Essigsäure auftrat. Nachdem etwa das doppelte Volumen Wasser hinzugesetzt war, wurde noch eine Viertelstunde erwärmt, hierauf mit dem 5—6-fachen Volumen Wasser verdünnt und mit festem Bromnatrium die rothgelbe Lösung vollkommen gesättigt. Nach 24-stündigem Stehen saugte man das als dunkelbraunes Pulver ausgeschiedene Bromid des Farbstoffs ab, wusch mit ganz wenig

Wasser die Mutterlauge weg, löste in wenig kaltem Wasser, filtrirte und versetzte mit dem doppelten Volumen kalt gesättigter und filtrirter Brommatrium-Lösung. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich das nunmehr schon sehr reine Bromid von neuem in Gestalt rothbrauner Krystallkrusten fast vollkommen ausgeschieden. Es wurde abgesaugt und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen chemisch rein erhalten. Die Ausbeute betrug 1 g reines Salz, ausgehend von 3.3 g Monacetyldiaminophenylnaphtophenazoniumchlorid. Das aus Alkohol umkrystallisirte Salz bildet dunkelgelbbraune, grün metallisch glänzende Körner, welche sich in Alkohol mit rothbrauner, in Wasser mit gelbrother Farbe nicht sehr leicht lösen. Diese Lösungen fluorescíren nicht und vertragen kurzes Sieden ohne Veränderung. Sie besitzen ferner deutlich bitteren Geschmack. Englische Schwefelsäure löst mit rein violetter Farbe. Zur Analyse wurde das Bromid bei 105° getrocknet.

$C_{22}H_{16}N_3Br$. Ber. Br 19.90. Gef. Br 19.65.

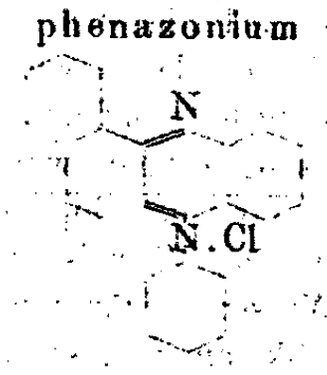
Das gelegentlich der Brom-Bestimmung dargestellte Bichromat bildet in heissem Wasser etwas lösliche, goldgelbe, glänzende Krystallflitter. Es wurde zur Analyse bei 110—120° getrocknet.

$(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$. Ber. C 61.39, H 3.72, N 9.76, Br 12.09.
Gef. » 60.83, » 3.85, » 9.70, » 12.09.

Absorptions-Spectra.

Der geringe Einfluss der im Phenyl in Meta- resp. in Para-Stellung befindlichen Amino-Gruppe auf die Farbe geht sehr deutlich aus der Vergleichung der Absorptions-Spectra verdünnter alkoholischer Lösungen der beiden, in vorstehenden Mittheilungen beschriebenen Isorosinduline mit deren Stammsubstanz, dem Salz des Phenylnaphtophenazoniums, hervor. In Betreff der angewandten Versuchsbedingungen verweisen wir auf frühere Bemerkungen[1]).

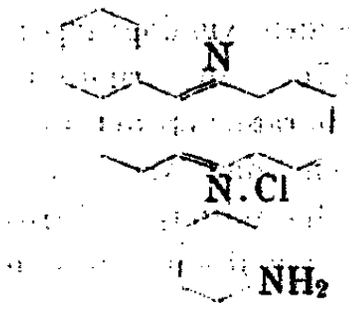
Phenylnaphtophenazonium



Violet, Blau und ein Theil des Grün sind total ausgelöscht; scharfe Grenze bei $l = 512\ \mu\mu$. Der Rest des Spectrums ist nicht merklich beeinflusst.

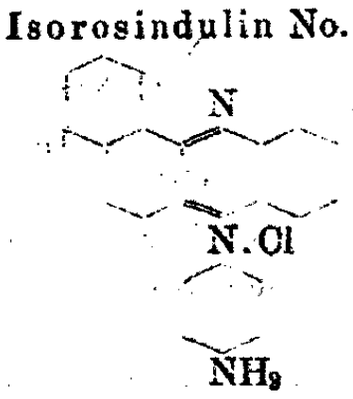
[1]) Diese Berichte **32**, 2610 [1899].

Isorosindulin No. 15.



Violet, Blau und ein Theil des Grün sind total ausgelöscht; scharfe Grenze bei $l = 503\ \mu\mu$. Der Rest des Spectrums ist nicht merklich beeinflusst.

Isorosindulin No. 14.



Violet, Blau und ein Theil des Grün sind total ausgelöscht; wenig scharfe Grenze, die den allmählichen Uebergang zur hellen Zone vermittelt, zwischen $l = 508\ \mu\mu$ und $l = 498\ \mu\mu$. Der Rest des Spectrums ist gleichmässig kaum merklich verdunkelt.

Interessant ist hierbei die Beobachtung, dass, während der Einfluss der in Meta-Stellung zum Azonium-Stickstoff befindlichen Amino-Gruppe fast unmerklich klein ist, dieselbe Gruppe in Para-Stellung eine recht deutliche, die Absorption verstärkende Wirkung auf die weniger brechbaren Strahlen ausübt.

Genf, Juli 1901, Universitätslaboratorium.

---

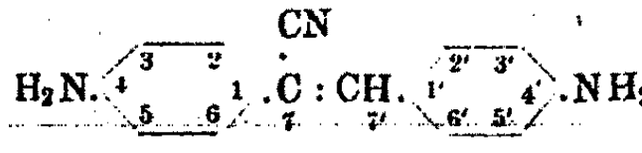
474. Martin Freund: Ueber einige isomere Diamidobasen des 7-Cyanstilbens.

(Nach Versuchen von Hrn. G. de Ridder.)

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. des physical. Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 14. August 1901.)

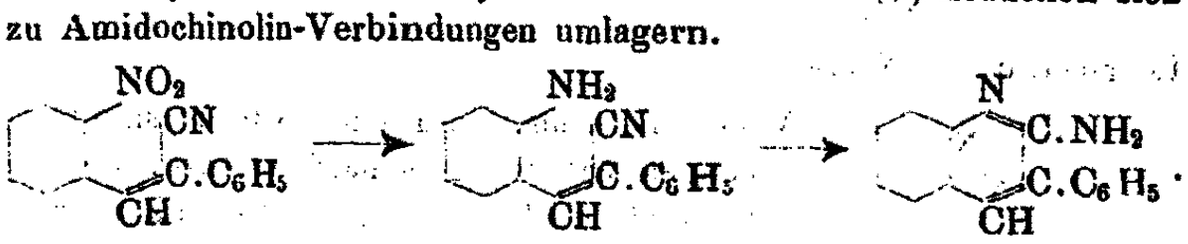
Bekanntlich liefert das *p*-Diamidostilben, analog dem Benzidin, substantive Tetrazofarbstoffe[1]). Ebenso verhält sich, wie ich gelegentlich beobachtet habe, das 4.4'-Diamido-7-cyanstilben,



Zu Letzterem gelangt man durch Condensation von *p*-Nitrobenzylcyanid mit *p*-Nitrobenzaldehyd und Reduction des dabei entstehenden Dinitrocyanstilbens. Da auch die Ortho- und Meta-Nitroderivate der

[1]) D. R.-P. No. 39756, Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenindustrie, Bd. I, S. 513.

beiden Componenten sich leicht vereinigen lassen, schien es nicht ohne Interesse, eine Anzahl isomerer Diamidocyanstilbenderivate zu bereiten und den Einfluss, welchen die Stellung der beiden Amidogruppen auf die Eigenschaften der Tetrazofarbstoffe ausübt, zu ermitteln. Während Hr. Gustav de Ridder im hiesigen Laboratorium mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt war, erschien eine Arbeit von Pschorr[1]), in welcher derselbe nachwies, dass die mittels *o*-Nitrobenzaldehyd erhältlichen Cyanstilbenderivate bei der Reduction sich zu Amidochinolin-Verbindungen umlagern.



Wir haben dies für die Substanzen, welche durch Vereinigung von *o*-Nitrobenzaldehyd mit *o*- und *p*-Nitrobenzylcyanid entstehen, bestätigt gefunden.

Der Vergleich hat sich daher nur erstreckt auf *p*, *p*-, *m*, *m*- und *m*, *p*-Diamidocyanstilben. Bei der Kuppelung mit H-Säure liefern alle drei Basen kräftig substantive Farbstoffe, von denen der erste tiefblau, der zweite blaustichig roth aufzieht, während die Nuance des dritten in der Mitte liegt. Analog ist das Verhalten der mit R-Salz erhaltenen Farbstoffe; mit der *p*, *p*-Verbindung wurde ungebeizte Baumwolle blauviolet, mit der *m*, *m*-Verbindung lachsfarben gefärbt, während die Färbung mit der *m*, *p*-Verbindung dazwischen lag.

Bischoff[2]) hat aus dem von ihm entdeckten *o*, *o*-Diamidostilben eine Reihe von Azofarbstoffen hergestellt, welche nach seiner Angabe ebenfalls substantiv sind. Wir haben bei der Kuppelung mit H-Säure einen Farbstoff erhalten, der nur sehr schwach mit rothblauer Farbe auf ungebeizte Baumwolle zog.

4.4'-Dinitro-7-cyan-stilben[3]).

Wird das von Victor Meyer[4]) entdeckte 7-Cyanstilben vom Schmp. 83° in die 9-fache Menge rauchender Salpetersäure unter guter Kühlung eingetragen, so erstarrt die Lösung bald zu einem Brei gelber, seidenglänzender Nadeln, welche, aus Eisessig krystallisirt, bei 215° schmelzen.

0.1768 g Sbst.: 0.3971 g CO_2, 0.0534 g H_2O. — 0.1743 g Sbst.: 20.8 ccm N (17°, 762 mm).

$C_{15}H_9N_3O_4$. Ber. C 61.02, H 3.05, N 14.2.
Gef. » 61.25, » 3.35, » 13.88.

[1]) Diese Berichte 29, 496 [1896]. [2]) Diese Berichte 21, 2078 [1888].
[3]) Die Bezifferung entspricht den Vorschlägen in Meyer-Jacobson's Lehrbuch, Bd. II, Theil II, S. 175.
[4]) Ann. d. Chem. 250, 124.

Die Ausbeute an diesem Product beträgt 60—70 pCt. des Ausgangsmaterials. Die salpetersaure Lösung liefert beim Ausspritzen mit Wasser noch eine weitere Menge von Krystallen, welche aber ein durch Umkrystallisiren nicht zu trennendes Gemisch verschiedener Nitrokörper repräsentirt.

Der Analyse zu Folge sind zwei Nitrogruppen in das Molekül eingetreten; dass dieselben beide in Parastellung sich befinden, geht aus der Identität des Körpers mit dem Product hervor, welches erhalten wird, wenn man *p*-Nitrobenzylcyanid und *p*-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen Natriumäthylatlösung versetzt. Dabei tritt zuerst intensive Blaufärbung auf, welche bald verschwindet, indem sich gleichzeitig Krystalle vom Schmp. 215° ausscheiden.

4.4'-Diamido-7-cyan-stilben.

Der Dinitrokörper wurde mit etwa der zehnfachen Menge Salzsäure und einem Ueberschuss von Zinn eine Stunde lang erwärmt, das Reactionsproduct dann mit kochendem Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt, vom Ungelösten abfiltrirt und das Filtrat mit Alkali bis zur Lösung des ausfallenden Zinnoxyduls versetzt. Der Amidokörper wird dabei in Flocken erhalten, welche aus Alkohol in Form von rothbraun gefärbten Nädelchen herauskommen; sie schmelzen bei 188°.

0.1765 g Sbst.: 0.4925 g CO_2, 0.0924 g H_2O. — 0.1796 g Sbst.: 26.79 ccm N (16°, 769 mm).

$C_{15}H_{13}N_3$. Ber. C 76.6, H 5.5, N 17.8.
Gef. » 76.1, » 5.8, » 17.6.

Der starken Färbung des Körpers halber konnte man an das Vorliegen einer Azoverbindung, gebildet durch das Zusammentreten zweier Moleküle des Dinitrokörpers, denken. Der Körper besitzt aber, wie zwei Siedepunktsbestimmungen in Chloroformlösung zeigten, die einfache Formel, deren Richtigkeit auch durch Titration mit Nitrit dargethan wurde.

3.3'-Dinitro-7-cyan-stilben.

Versetzt man molekulare Mengen von *m*-Nitrobenzylcyanid und *m*-Nitrobenzaldehyd in absolut-alkoholischer Lösung mit wenig Natriumäthylat, so erhält man bei einigem Stehen einen Brei von bräunlichen Krystallen, welche, aus Eisessig umkrystallisirt, bei 204° schmelzen.

0.153 g Sbst.: 19.5 ccm N (22°, 764 mm).

$C_{15}H_9N_3O_4$. Ber. N 14.2. Gef. N 14.5.

3.3'-Diamido-7-cyan-stilben.

Das so gewonnene *mm*-Dinitrocyanstilben wurde in wenig Eisessig gelöst, dann durch Zusatz von etwa der zehnfachen Menge con-

centrirter Salzsäure in fein vertheilter Form wieder ausgefällt und so lange in der Wärme mit Zinn behandelt, bis klare Lösung eingetreten war. Letztere gab, mit überschüssiger Natronlauge behandelt, einen Niederschlag, der in verdünnter Salzsäure gelöst wurde. Nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff lieferte das Filtrat beim Fällen mit Alkali die Base in reinem Zustande. Aus Alkohol krystallisirt sie in gelben, abgeplatteten Nadeln vom Schmp. 145—146°.

0.1861 g Sbst.: 0.5259 g CO_2, 0.0983 g H_2O. — 0.1601 g Sbst.: 24.8 ccm N (17°, 763 mm).

$C_{15}H_{12}N_2$. Ber. C 76.6, H 5.52, N 17.8.
Gef. » 77.1, » 5.9, » 18.1.

2.2'-Dinitro-7-cyan-stilben.

0.95 g *o*-Nitrobenzylcyanid und 1 g *o*-Nitrobenzaldehyd wurden in so viel absolutem Alkohol gelöst, dass beim Abkühlen nichts auskrystallisirte. Beim Zutropfen von Natriumäthylatlösung tritt Blaufärbung auf, welche beim Rühren und guten Kühlen unter Abscheidung von Nädelchen wieder verschwindet. Die Reaction ist beendet, wenn das Aethylat keine Färbung mehr hervorruft.

Nach dem Krystallisiren aus Eisessig schmilzt der Körper bei 169—171°.

0.1036 g Sbst.: 0.2325 g CO_2, 0.0356 g H_2O.

$C_{15}H_8N_2O_4$. Ber. C 61.02, H 3.05.
Gef. » 61.2, » 3.8.

4.3'-Diamido-7-cyan-stilben.

Der erforderliche Dinitrokörper wurde nach den Angaben von Remse[1]) durch Condensation von *p*-Nitrobenzylcyanid und *m*-Nitrobenzaldehyd mittels Natriumäthylat erhalten; aus Eisessig krystallisirt, bildet er feine Nädelchen vom Schmp. 195°. Die Verwandlung in die Diamidobase geschah in derselben Weise wie bei der 3.3'-Verbindung; zur Reinigung wurde sie in ihr Chlorhydrat verwandelt, welches beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung als feiner, gelber, krystallinischer Niederschlag ausfällt. Die hieraus abgeschiedene Base krystallisirt aus Alkohol, in welchem sie leicht löslich ist, in abgeplatteten Nadeln vom Schmp. 108—110°.

0.1824 g Sbst.: 0.5120 g CO_2, 0.0963 g H_2O. — 0.1677 g Sbst.: 26.2 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{15}H_{13}N_3$. Ber. C 76.6, H 5.5, N 17.8.
Gef. » 76.56, » 5.8, » 17.84.

4.2'-Dinitro-7-cyan-stilben.

Werden molekulare Mengen von *p*-Nitrobenzylcyanid und *o*-Nitrobenzaldehyd in so viel absolutem Alkohol gelöst, dass auch beim

[1]) Diese Berichte 23, 3135 [1890].

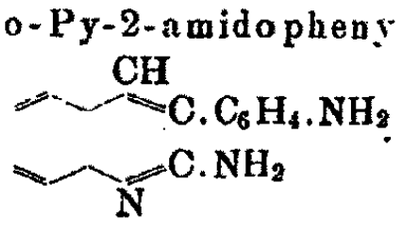
Kühlen mit Eis nichts auskrystallisirt, so scheidet sich, wenn man reichliche Mengen Natriumäthylat hinzufügt, aus der intensiv gefärbten, kalten Lösung das Dinitrocyanstilben ab, welches, wie Remse[1]) angiebt, aus Eisessig in farblosen Nädelchen, Schmp. 184°, krystallisirt. Condensirt man die beiden Nitroverbindungen, in wenig warmem Alkohol gelöst und unter Zusatz einer geringen Menge von Aethylat, so scheidet sich ein Körper ab, der aus Eisessig in Krystallen vom Schmp. 135—138° herauskommt. Die Analysen führen zur Formel $C_{15}H_{11}N_3O_5$.

0.1962 g Sbst.: 0.4122 g CO_2, 0.0662 g H_2O. — 0.1662 g Sbst.: 19.9 ccm N (20°, 759 mm).

Ber. C 57.48, H 3.51, N 13.46.
Gef. » 57.29, » 3.77, » 13.76.

Dieser Körper ist als 2.4'-Dinitro-7-oxy-7'-cyan-diphenyläthan, $NO_2.C_6H_4.CH(OH).CH(CN).C_6H_4.NO_2$, aufzufassen, denn sowohl durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und nachheriges Ausfällen mit Wasser und Ammoniak, als auch durch Behandeln seiner alkoholischen Lösung mit Natriumäthylat geht er unter Wasserabspaltung in das Stilbenderivat vom Schmp. 184° über.

Py-1-Amido-Py-2-amidophenyl-chinolin,



Der Dinitrokörper vom Schmp. 184° wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, die Lösung dann mit Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat mit Alkali bis zur Lösung des Zinnoxyduls versetzt. Der ungelöst bleibende Rückstand wurde in Salzsäure gelöst, Schwefelwasserstoff eingeleitet, das Filtrat alkalisch gemacht und die ausfallende Base sofort in Aether aufgenommen. Das beim Einleiten von Chlorwasserstoff sich ausscheidende Chlorhydrat lässt sich aus wenig Wasser umkrystallisiren. Es bildet feine, graue, gegen 250° sich zersetzende Nädelchen, welche 1 Mol. Wasser enthalten.

0.2624 g Sbst.: 0.5329 g CO_2, 0.1287 g H_2O. — 1.236 g Sbst. verloren bei 135° 0.0736 g H_2O.

$C_{15}H_{13}N_3.2HCl + H_2O$. Ber. C 55.2, H 5.23, H_2O 5.5.
Gef. » 55.38, » 5.44, » 5.98.

Das von Pschorr erhaltene Py-1-Amido-Py-2-phenyl-chinolin lässt sich nicht diazotiren; ganz analog nimmt die hier beschriebene Base nur in der Amidogruppe, welche sich im Benzolrest befindet, salpetrige Säure auf.

[1]) Diese Berichte 23, 3135 [1890].

475. Martin Freund: Ueber die Fähigkeit des Di-*p*-amidophenyl-cyan-butadiën zur Bildung substantiver Azofarbstoffe.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des physical. Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Im Anschluss an die vorstehend beschriebenen Versuche schien es nicht ohne Interesse, zu ermitteln, ob eine dem Cyandiamidostilben analog constituirte Base, in welcher die beiden Benzolkerne durch vier Kohlenstoffatome von einander getrennt sind, ebenfalls zur Bildung substantiver Azofarbstoffe befähigt ist. Zu diesem Zwecke wurde *p*-Nitrozimmtaldehyd mit *p*-Nitrobenzylcyanid condensirt zum Di-*p*-nitrophenyl-cyan-butadiën,

$$NO_2.C_6H_4.CH:CH.CH:\underset{\displaystyle CN}{\overset{\displaystyle |}{C}}.C_6H_4.NO_2,$$

und Letzteres reducirt. Die erhaltene Base, mit H-Säure gekuppelt, gab ein prachtvolles Blau, welches sehr gut licht-, wasch- und säureecht auf ungebeizte Baumwolle aufzog; auch mit anderen Componenten wurden substantive Farbstoffe erhalten.

Di-*p*-nitrophenyl-cyan-butadiën.

Je 1 g *p*-Nitrozimmtaldehyd, bereitet nach der Angabe von Göhring[1]), und *p*-Nitrobenzylcyanid wurden in wenig Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen Natriumäthylatlösung versetzt, wodurch intensive Violetfärbung hervorgerufen wurde. Es scheiden sich sehr bald gelb gefärbte Nädelchen ab, welche in den gewöhnlichen Solventien beinahe unlöslich sind und, durch Auskochen mit Alkohol und Eisessig gereinigt, bei 276° schmelzen.

0.1468 g Sbst.: 17.8 ccm N (22°, 751 mm).

$C_{17}H_{11}N_3O_4$. Ber. N 13.08. Gef. N 13.67.

Di-*p*-amidophenyl-cyan-butadiën.

5 g des Nitrokörpers wurden mit 20 g Schwefelnatrium und 20 g Wasser etwa zwei Stunden auf dem Wasserbade digerirt, dann noch eine halbe Stunde auf freier Flamme gekocht und filtrirt. Der ausgewaschene Rückstand wird mit heisser, sehr verdünnter Salzsäure ausgezogen und die abfiltrirte Lösung mit Alkali versetzt. Dabei fällt die Base rein, mit dem Schmp. 196°, aus; aus alkoholischer Lösung scheidet sie sich braungelb krystallinisch aus, ohne dass sich der Schmelzpunkt ändert.

0.1298 g Sbst.: 18.8 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{17}H_{15}N_3$. Ber. N 16.10. Gef. N 16.35.

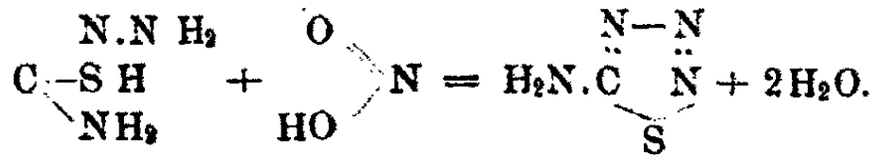
[1]) Diese Berichte 18, 372 [1885].

476. M. Freund und Th. Paradies: Zur Kenntniss des Tetrazols.

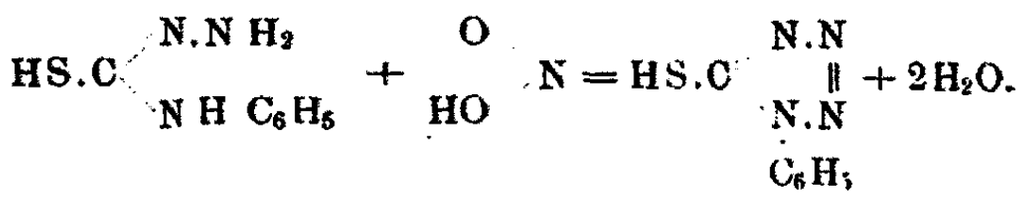
[Mittheil. aus dem chem. Laboratorium des physical. Vereins zu Frankfurt a/M.]

(Eingegangen am 14. August 1901).

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Thiosemicarbazid erhielten Freund und Schander [1]) das Amidotriazsulfol:

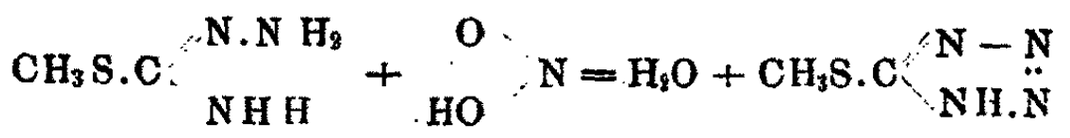


In gleicher Weise reagiren 4-Methyl-, 4-Aethyl- und 4-Allylthiosemicarbazid unter Bildung von Alkylamidotriazsulfolen [2]). Nur das 4-Phenylthiosemicarbazid giebt mit salpetriger Säure ein Derivat des Tetrazols, das Phenylmercaptotetrazol [3]):



Es war zu erwarten, dass man aus dem Thiosemicarbazid in gleicher Weise ein Tetrazolderivat erhalten würde, falls man die .SH-Gruppe in geeigneter Weise vor einer Betheiligung an dem Ringschluss bei Einwirkung salpetriger Säure schützen kann. Wir führten daher das Thiosemicarbazid mit Jodmethyl in ein am Schwefel methylirtes Methylthiosemicarbazid über:

Bei der Behandlung mit salpetriger Säure ging dieses Methylthiosemicarbazid, unseren Erwartungen gemäss, in ein Methylmercaptotetrazol über:



Dieses Methylmercaptotetrazol entsteht in quantitativer Ausbeute, bietet also ein bequemes Ausgangsmaterial zur Herstellung des Tetrazols, falls es gelingt, die .SCH_3-Gruppe gegen Wasserstoff auszutauschen. Dies in einer Operation zu erreichen, erwies sich als nicht

---

[1]) Diese Berichte 29, 2500 [1896].

[2]) M. Freund und Heinrich P. Schwarz, diese Berichte 29, 2591 [1896].

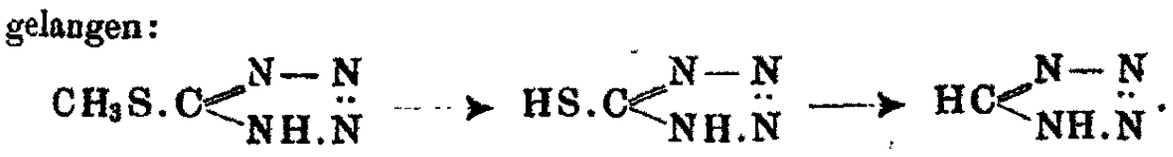
[3]) Freund und Hempel, diese Berichte 28, 74 [1895].

gut möglich. Oxydation führt, wie zu erwarten, die Verbindung nur in das entsprechende Sulfon, das Methyltetrazolsulfon,

über, welches sehr beständig ist. Es musste daher die Methylgruppe aus dem Molekül wieder entfernt werden, was durch Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure gelang:

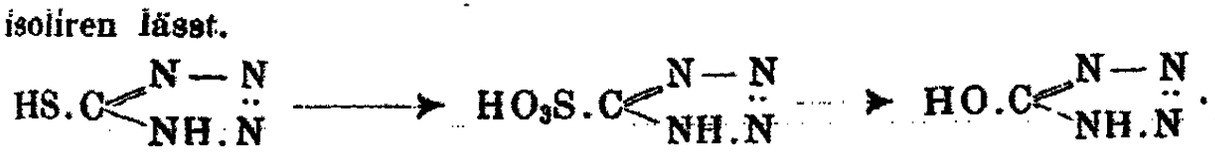
$$CN_4H.S.CH_3 + JH = CH_3J + CN_4H.SH.$$

Nach dem Verfahren von Wohl und Marckwald, welches in der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf derartige Mercaptoverbindungen besteht, gelang es nun, das Schwefelatom aus dem *C*-Mercaptotetrazol (Tetrazolthiol) zu entfernen und so zum Tetrazol selbst zu gelangen:

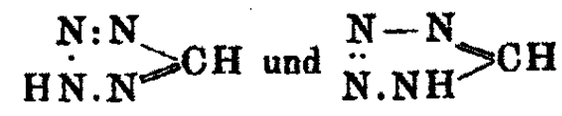


Dieses erwies sich durch Uebereinstimmung im Schmp. (155°) wie in den Löslichkeitsverhältnissen mit dem bereits bekannten Tetrazol identisch.

Bei den so erhaltenen Derivaten des Tetrazols bestätigt sich die alte Beobachtung, dass der Tetrazolring dem Benzolkern in seinem Charakter ähnlich ist, und dass das Tetrazol sich wegen seiner sauren Eigenschaften am besten mit dem Phenol vergleichen lässt. Das Mercaptotetrazol geht bei Behandlung mit Permanganat in die zugehörige Tetrazolsulfosäure über, die sich ihrerseits einer Benzolsulfosäure ganz analog verhält. Beim Eintragen in geschmolzenes Alkali wird sie in den zugehörigen phenolartigen Körper verwandelt, der sich aus der Alkalischmelze nach denselben Methoden wie ein Phenol isoliren lässt.



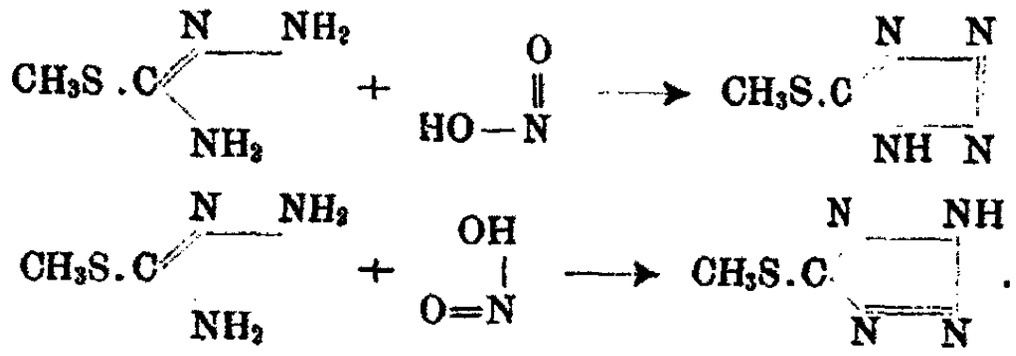
Die Synthese aus dem Thiosemicarbazid bringt für die Frage nach der Constitution des Tetrazols keine neuen Gesichtspunkte. Nach den Ansichten Thiele's [1]) und Wedekind's [2]) sind die beiden möglichen Formen



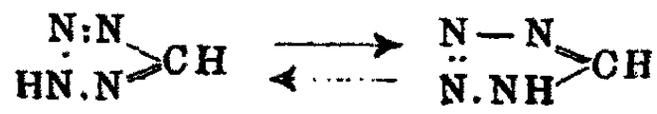
tautomer. Hierfür sprechen die bisher ausgeführten Synthesen von Bladin [3]), Thiele [4]) und v. Pechmann und Wedekind [5]), bei

[1]) Ann. d. Chem. 287, 242. [2]) Diese Berichte 29, 1846 [1896].
[3]) Diese Berichte 18, 1549, 2907 [1885]; 19, 2604 [1886]; 25, 1411 [1892].
[4]) Ann. d. Chem. 270, 144; 287, 242.
[5]) Diese Berichte 28, 1688 [1895].

denen stets dasselbe Tetrazol erhalten wird, wenn schon den Ausgangskörpern nach mit Bestimmtheit isomere Verbindungen zu erwarten wären. Unsere Synthese lässt überhaupt keine Entscheidung zu, da die Reaction zwischen Methylthiosemicarbazid und salpetriger Säure nach zwei Richtungen verlaufen kann:



Versuche, die durch die Theorie vorausgesehenen, beiden isomeren Tetrazole zu isoliren, dürften vergeblich sein, denn nach der Knorr-schen Annahme fliessender Bindungen werden die zwei möglichen Formen



beständig in einander übergehen. Die Isomerie muss sich aber, wie das auch bereits Knorr[1]) vermuthet hat, dann bemerklich machen, wenn die Verschiebung der doppelten Bindungen durch Substitution des Imidwasserstoffatoms verhindert wird.

Es ist uns nun gelungen, die Richtigkeit dieser Voraussage zu beweisen. Bladin[2]) hat aus dem Dicyanphenylhydrazin ein *N*-Phenyltetrazol erhalten, welchem gemäss der von Bamberger[3]) für das Ausgangsmaterial erwiesenen Formulirung die Constitution:

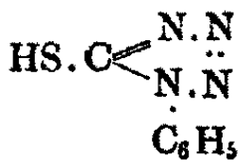
zukommen muss. Uns ist es nun geglückt, das zweite mögliche Isomere von der Formel

zu gewinnen und zwar auf folgendem Wege:

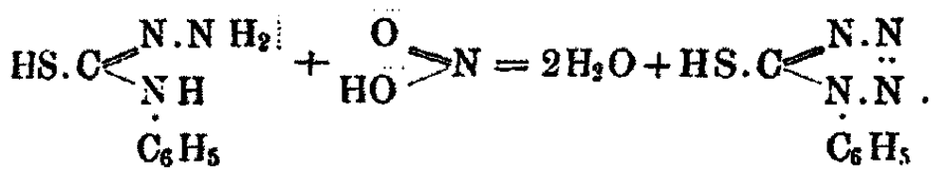
Das aus Phenylsenföl und Hydrazin erhaltene 4-Phenylthiosemicarbazid geht nach Freund und Hempel[4]) unter dem Einfluss von

[1]) Ann. d. Chem. 279, 188.
[2]) Diese Berichte 18, 1544 [1885]. [3]) Diese Berichte 26, 2392 [1893].
[4]) Diese Berichte 28, 74; Hempel, Inaug.-Diss., Berlin 1894.

salpetriger Säure in ein *C*-Phenylmercaptotetrazol über, welchem einzig und allein die Formel:

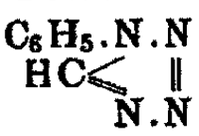


zukommen kann:

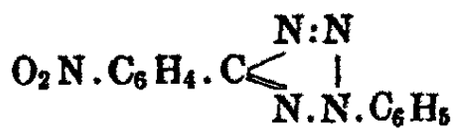


Die Eliminirung der Mercaptogruppe war bereits von Freund und Hempel unter der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel, jedoch ohne Erfolg, versucht worden. Sie erhielten dabei entweder das Disulfid oder die Sulfosäure oder das Phenyloxytetrazol. Wir haben nun gefunden, dass beim Oxydiren mit Chromsäure die Mercaptogruppe glatt durch Wasserstoff ersetzt wird. Das hierbei entstehende *N*-Phenyltetrazol ist ein schön krystallisirender Körper vom Schmp. 65—66°, während das Bladin'sche Präparat bekanntlich ein leicht zersetzliches Oel darstellt. Durch die Auffindung dieses Isomeren findet die von Bamberger bewiesene Constitution für das Dicyanphenylhydrazin eine weitere Bestätigung.

Es befindet sich unsere Beobachtung auch in Uebereinstimmung mit Versuchen, die Wedekind [1]) vor einiger Zeit angestellt hat. Ausgehend von der Annahme, die alte, von Bladin für dessen *N*-Phenyltetrazol aufgestellte Formel:



sei vielleicht doch die richtige, hoffte er von einem Mononitrodiphenyltetrazol, für welches die Constitution:



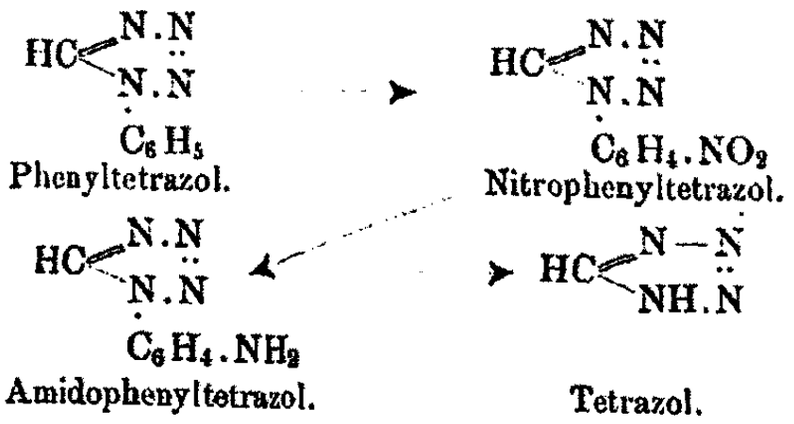
bewiesen war, durch Eliminirung der Nitrophenylgruppe zu einem dem Bladin'schen isomeren Phenyltetrazol zu gelangen. Da er aber auch zum Bladin'schen Körper kam, bestätigte er damit nur die Anschauungen Bamberger's über das Dicyanphenylhydrazin und das Bladin'sche Phenyltetrazol.

Eine weitere Versuchsreihe wurde von uns zu dem Zweck angestellt, um endgültig zu beweisen, dass die Annahme der Tautomerie beim Tetrazol richtig ist. Bladin hat bekanntlich durch Abbau seines Phenyltetrazols Tetrazol erhalten; liess sich aus dem neuen Phenyl-

[1]) Diese Berichte 29, 846 [1896]; 30, 449; 31, 473, 942 [1898].

tetrazol, das dem Bladin'schen isomer ist, derselbe Körper darstellen, so war damit der letzte Schritt in der Beweisführung für die Tautomerie des Tetrazols gethan.

Der Abbau unseres Phenyltetrazols gelang durch Nitrirung, Reduction der Nitroverbindung und Oxydation des so erhaltenen Amidophenyltetrazols:



Das Tetrazol, das hierbei isolirt wurde, erwies sich mit dem Bladin'schen identisch.

Jodwasserstoffsaures Methylthiosemicarbazid, $CH_4N_3S(CH_3).JH$.

Reines Thiosemicarbazid, das nach der Methode von Schander [1]) dargestellt war, wurde mit der molekularen Menge Jodmethyl in absolut-alkoholischer Lösung (der Alkohol war noch über entwässertem Kupfersulfat völlig getrocknet) so lange unter Rückfluss gekocht, bis eine Probe auf dem Uhrglase krystallinisch erstarrte. Die Dauer des Versuches beträgt ungefähr dreiviertel Stunden. Die heisse Lösung wurde dann in eine Krystallisirschale gegossen, worauf sich bald das jodwasserstoffsaure Methylthiosemicarbazid als fester Krystallbrei ausschied. Ausbeute 90 pCt. der Theorie.

Das Salz ist spielend löslich in Wasser, daher muss auch bei seiner Darstellung völlig absoluter Alkohol verwandt werden. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, zeigt es den Schmp. 140°, nachdem es bei 136° begonnen hat zu sintern.

0.1684 g Sbst.: 26.8 ccm N (19°, 755 mm). — 0.1468 g Sbst.: 0.1467 g AgJ.

$C_2H_7N_3S.HJ$. Ber. N 18.04, J 54.42.
Gef. » 18.28, » 53.99.

Dass die Methylgruppe im vorliegenden Methyl-thio-semicarbazid substituirend an das Schwefelatom und nicht an eines der Stickstoffatome getreten ist, geht aus der Umsetzung dieses Körpers mit salpetriger Säure hervor, welche im Folgenden beschrieben wird.

[1]) Inaug.-Dissert., Berlin 1896; diese Berichte 29, 2500 [1896].

Methylmercaptotetrazol [1]), $(CH_3S).CHN_4$.

Das Jodhydrat des Methylthiosemicarbazids musste zunächst in das Chlorhydrat verwandelt werden. Dazu wurde es in wässriger Lösung bei mässiger Wärme so lange mit gut ausgewaschenem Chlorsilber digerirt, als das Chlorsilber noch in gelbes Jodsilber übergeführt wurde. Vom Jodsilber wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, das Filtrat unter Kühlung mit Wasser mit der berechneten Menge einer Normal-Kaliumnitritlösung (1 Mol. KNO_2 auf 1 Mol. Methylthiosemicarbazid) versetzt und hierzu langsam die gleiche Menge einer Normal-Salzsäure gegeben. Man lässt noch einige Zeit stehen und dampft dann bis zur beginnenden Krystallisation ein. Beim Abkühlen und Reiben erhält man einen weissen Krystallbrei, der abgesaugt und auf Thon getrocknet wird. Bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung krystallisirt das so erhaltene Methylmercaptotetrazol in zolllangen, rhombischen Prismen. Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ. Zur Analyse musste die Substanz zur Befreiung von etwa anhaftendem Chlorkalium aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden. Das reine Methylmercaptotetrazol sintert bei 144° und schmilzt bei 151° unter Zersetzung.

0.2153 g Sbst.: 0.1649 g CO_2, 0.077 g H_2O. — 0.1225 g Sbst.: 52.8 ccm N (23°, 754 mm).

$C_2H_4N_4S$. Ber. C 20.65, H 3.46, N 48.31.
Gef. » 20.89, » 4.03, » 48.55.

Das Methylmercaptotetrazol zeigt saure Eigenschaften; es löst sich in Alkali und krystallisirt aus dieser Lösung unverändert nach Zusatz von Säure wieder aus. Mit den Salzen einiger Metalle giebt es Niederschläge.

Silbersalz. Chemisch reines Methylmercaptotetrazol wurde in Wasser gelöst und die wässrige Lösung mit Silbernitrat versetzt. Das ausgefällte weisse Salz wurde zur Reinigung mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Silberreaction mehr gab, und dann auf Thon getrocknet. Bei 260° erleidet das Salz noch keine Veränderung, beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft es lebhaft. Zur Analyse derartiger explosibler Metallsalze wurde so verfahren, dass eine abgewogene Menge mit Schwefelammonium auf dem Wasserbade digerirt und zur Trockne verdampft wurde; das abgeschiedene Schwefelmetall wurde durch Glühen in Metall resp. Metalloxyd übergeführt.

0.1230 g Sbst.: 0.0592 g Ag.

$C_2H_3N_4SAg$. Ber. Ag 48.36. Gef. Ag 48.13.

---

[1]) Es mag erwähnt sein, dass diese Verbindung von Freund und Niederhofheim auch aus dem Acetonthiosemicarbazon erhalten wurde. Es findet sich darüber nur eine kurze Notiz in der Chem.-Ztg. 1896, 934 (Sitzungsbericht der Frankfurter chem. Ges.).

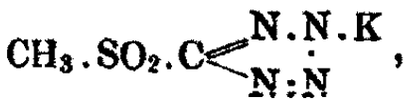
Das Kupfersalz des Methylmercaptotetrazols erhält man analog dem Silbersalz, wenn man zu der wässrigen Lösung Kupfersulfatlösung zusetzt. Es fällt als grüner Niederschlag aus, der auf Thon getrocknet wurde. Ueber 230° entfärbt es sich, beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft es. Deshalb wurde zur Analyse wie beim Silbersalz verfahren:

0.0625 g Sbst.: 0.0171 g CuO. — 0.1088 g Sbst.: 0.0298 g CuO.
$(C_2H_3N_4S)_2Cu$. Ber. Cu 21.58. Gef. Cu 21.85, 21.87.

Methyltetrazolsulfon, $(CN_4H)SO_2.CH_3$.

Zur Oxydation wurden 3 g des Methylmercaptotetrazols in Wasser gelöst und in der Wärme so lange mit einer 3-procentigen Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die Tüpfelprobe auf Filtrirpapier das Ende der Reaction anzeigte. Der geringe Ueberschuss an Kaliumpermanganat wurde durch Kochen mit wenig Alkohol zerstört, die heisse Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt und Letzterer mit heissem Wasser gewaschen, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Fällung mehr ergab. Dann wurde auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Es hinterblieb ein weisser Körper, der in Wasser spielend, in Alkohol fast garnicht löslich, in Aether, Benzol, Chloroform unlöslich ist. Er wurde gereinigt, indem er in Wasser gelöst und durch Zusatz von Alkohol und Aether in Krystallen ausgefällt wurde.

Die Verbindung zersetzt sich bei 250° und verpufft auf dem Spatel mit grosser Heftigkeit. Sie stellt das Kaliumsalz des Methyltetrazolsulfons,



dar.

Zur Herstellung des freien Sulfons wurden 2 g des Kaliumsalzes mit der berechneten Menge Normal-Schwefelsäure zersetzt und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, bis das Kaliumsulfat auskrystallisirte. Dann wurde mit absolutem Alkohol das Kaliumsulfat vollständig ausgefällt, abfiltrirt, mit absolutem Alkohol gut ausgewaschen und das alkoholische Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb eine syrupöse Flüssigkeit, die beim Erkalten in weissen, derben Krystallen erstarrte. Am Rande der Krystallisirschale zeigten sich schöne, eisblumenartige Krystallgebilde. Das freie Sulfon ist löslich in Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol, Aether, Ligroïn, Chloroform, Benzol, und zwar so leicht löslich, dass es erst nach völligem Verdampfen des Lösungsmittels wieder auskrystallisirt. Es sintert bei 110° und ist bei 120° vollständig geschmolzen. Das Methylmercaptotetrazol giebt auch bei der Oxydation mit concentrirter Salpetersäure das hier beschriebene Sulfon. Das

Sulfon ist, wie aus seiner Fähigkeit, Salze zu bilden, hervorgeht, sauren Charakters; es röthet blaues Lakmuspapier und besitzt auch sauren Geschmack.

0.1714 g Sbst.: 56 ccm N (19°, 763 mm).

$C_2H_4N_4O_2S$. Ber. N 37.88. Gef. N 37.76.

Das Methyltetrazolsulfon ist sehr widerstandsfähig. Schmelzendes Kali, sowie Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.7 lassen es unangegriffen.

Das Silbersalz erhält man durch Versetzen der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat, wobei es amorph ausfällt. Zur Analyse wurde es auf Thon und dann im Vacuumexsiccator getrocknet.

0.1180 g Sbst.: 0.0504 g Ag.

$C_2H_3N_4O_2SAg$. Ber. Ag 42.29. Gef. Ag 42.70.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Methylmercaptotetrazol.

Methylmercaptotetrazol wurde ca. 1—1½ Stunden mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 2.0 in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler gekocht. Bei Beginn der Operation konnte man ein lebhaftes Sieden wahrnehmen, das durch die Abspaltung von Jodmethyl bedingt war. Nach weiterem Kochen machte sich ein starker Mercaptangeruch bemerkbar. Beim Abdestilliren des Reactionsgemisches ging zuerst Jodmethyl über, dann Jodwasserstoffsäure; aus dem Rückstande schieden sich beim Erkalten Krystalle ab, die nach dem Trocknen auf Thon bei 206—210° sich zersetzten. In der Mutterlauge ist noch unverändertes Methylmercaptotetrazol enthalten; diese wurde deshalb auf's Neue mit Jodwasserstoffsäure (hierzu kann stets die abdestillirte Säure wieder benutzt werden) gekocht und so eine weitere Krystallisation gewonnen. Die Ausbeute beträgt 50—70 pCt. der Theorie.

Verdünntere Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7) reagirt nicht, dagegen kann man vortheilhaft die Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 2.0 mit Eisessig etwas verdünnen.

Der so erhaltene neue Körper ist leicht in Wasser und Alkohol, spielend in Aether löslich, fast unlöslich in Benzol und Chloroform. Er konnte wegen seiner grossen Löslichkeit aus den erwähnten Lösungsmitteln nicht analysenrein umkrystallisirt werden, schied sich aus denselben auch nach Zusatz von Benzol oder Chloroform nicht aus. Er wurde deshalb in sein Natriumsalz übergeführt und aus diesem rein abgeschieden.

Natriumsalz des Tetrazolthiols, CHN_4SNa.

Fügt man zu dem oben beschriebenen Product in der Kälte Sodalösung hinzu, bis schwach alkalische Reaction vorhanden ist, und dampft

das Filtrat bis zur Krystallisation ein, so gewinnt man farblose Nadeln, welche der Analyse zu Folge das primäre Natriumsalz des Mercaptotetrazols darstellen. Die wässrige Lösung reagirt sauer, aus Soda wird beim Erhitzen Kohlensäure frei gemacht. Welches der beiden sauren Wasserstoffatome — das Imidwasserstoffatom oder dasjenige der Mercaptogruppe — durch Natrium ersetzt worden ist, blieb unentschieden. Das Natriumsalz ist in Wasser leicht, ziemlich schwer in absolutem Alkohol, leicht in Alkohol löslich, dem man einige Tropfen Wasser zugesetzt hat. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Aether in prachtvollen schneeweissen Krystallen gefällt. Aus Alkohol krystallisirt es mit Krystallalkohol, aus Wasser mit $1^1/_2$ Molekülen Krystallwasser.

0.3189 g Sbst.: 0.0589 g H_2O. — 0.2839 g Sbst.: 0.0525 g H_2O. — 0.3189 g Sbst.: 0.1320 g Na_2SO_4.

$CHN_4SNa + 1^1/_2 H_2O$. Ber. H_2O 17.86, Na 15.23.
Gef. » 18.47, 18.46, » 15.05.

Mercaptotetrazol (Tetrazolthiol), $CN_4H.SH$.

2 g des primären Natriumsalzes wurden mit der berechneten Menge Normal-Schwefelsäure (13.2 ccm) versetzt und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Salzrückstand wurde dreimal mit absolutem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung filtrirt und auf dem Wasserbade eingedampft, wobei das Mercaptotetrazol auskrystallisirte. Die analysenreine Substanz stellt weisse Nadeln dar, die bei 205° unter Zersetzung schmelzen. Sie löst sich leicht in Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol, Essigester, sehr leicht in Aether, fast unlöslich ist sie in Benzol und Chloroform. Zur Analyse wurde das Methylmercaptotetrazol im Vacuum über Chlorcalcium getrocknet, wobei es sich etwas gelb färbte.

0.0685 g Sbst.: 32.7 ccm N (22°, 764 mm).

CH_2N_4S. Ber. N 54.93. Gef. N 54.75.

Das Mercaptotetrazol giebt fast unlösliche, krystallisirte Silber-, Blei- und Quecksilber-(Mercuri-)Salze, ferner ein gut krystallisirendes Baryumsalz.

Tetrazol, CN_4H_2.

1 g freies Mercaptotetrazol wurde mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1.12) auf dem Wasserbade erwärmt. Die Oxydation geht alsbald unter Entwickelung von braunen Dämpfen vor sich. Zur Isolirung des Tetrazols wurde die Flüssigkeit mit Silbernitrat versetzt, das ausgeschiedene Silbersalz abfiltrirt, ausgewaschen und in wässriger Suspension mit Schwefelwasserstoff und etwas Schwefelammonium wieder zerlegt. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und der Salzrückstand mit Aceton zur Ent-

fernung von Ammoniumsalz ausgezogen. Das nach dem Verdunsten des Acetons erhaltene Tetrazol ist in Löslichkeit und Schmelzpunkt mit dem Thiele'schen und Bladin'schen identisch. Es schmilzt bei 155° (Thiele, Schmp. 156°; Bladin, Schmp. 155°). Zur Analyse wurde es nochmals aus Wasser umkrystallisirt und im Vacuumexsiccator über Chlorcalcium getrocknet.

0.0626 g Sbst.: 44.8 ccm N (24°, 752 mm).

CH_2N_4. Ber. N 80.03. Gef. N 80.01.

Tetrazolsulfosäure, $CN_4H.SO_3H$.

Die Oxydation des Mercaptotetrazols mit Salpetersäure führte zum Tetrazol. In Analogie mit dem Phenylmercaptotetrazol[1]) waren bei geeigneter Anwendung anderer Oxydationsmittel auch noch andere Oxydationsproducte, vor allem die Sulfosäure, zu erwarten. Kaliumpermanganat oxydirt in der That zur Sulfosäure.

0.5 g reines Mercaptotetrazol wurden unter Wasserkühlung mit einer 2½-procentigen Kaliumpermanganatlösung bis zur Rothfärbung versetzt. Dann wurde vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Der Salzrückstand, mit Wasser aufgenommen und mit Silbernitrat versetzt, ergab ein Silbersalz, das in wässriger Suspension mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Nach nochmaligem Eindampfen des Filtrats wurde mit Alkohol extrahirt und hierbei ein syrupöser Körper von stark sauren Eigenschaften erhalten.

Da sich dieser Körper jedoch noch nicht frei von anorganischen Verunreinigungen erwies, wurde in wässriger Lösung nochmals sein Silbersalz dargestellt. Dieses erwies sich als schwefelhaltig. Zur Silberbestimmung wurde es bei 110° getrocknet.

0.1094 g Sbst.: 0.065 g Ag. — 0.1406 g Sbst.: 0.0833 g Ag.

$CN_4Ag.SO_3Ag$. Ber. Ag 59.29. Gef. Ag 59.41, 59.25.

Die Sulfosäure, durch Zerlegung des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, schiesst beim Eindampfen des Filtrats in schönen Nadeln an, die aber äusserst zerfliesslich sind. Sie giebt ein unlösliches Bleisalz und ein gut krystallisirendes, in Wasser schwer lösliches Baryumsalz, das sich in Salzsäure löst.

Tetrazolol, $CN_4H.OH$.

Da der Tetrazolring in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Benzolring aufweist, war auch anzunehmen, dass sich wie aus einer Benzolsulfosäure auch aus einer Tetrazolsulfosäure das entsprechende Phenol darstellen lassen würde.

---

[1]) Diese Berichte 28, 74 [1895].

Zu dem Zwecke wurden 2 g des tetrazolsulfosauren Kaliums in geschmolzenes Alkali eingetragen und unter Rühren eine kurze Zeit in Fluss gehalten. Die erkaltete Schmelze wurde sodann mit Wasser aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Die saure Lösung wurde fünfmal mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet. Hierbei blieb eine weisse Krystallmasse, das Tetrazolol, zurück. Die Ausbeute an demselben ist sehr gering, da wohl ein Theil des Ausgangsmaterials bei der Kalischmelze weitgehende Zersetzung erleidet. Das Tetrazolol ist löslich in Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol, Aether, Aceton. Aus Aceton umkrystallisirt, schmilzt es bei 250°, aus Wasser umkrystallisirt, bei 254°. Die Nitroprussidnatriumreaction bewies, dass die Substanz schwefelfrei war.

0.0498 g Sbst.: 28.6 ccm N (19°, 752 mm).

CH_2N_4O. Ber. N 65.17. Gef. N 65.30.

Mit Silbernitrat giebt das Tetrazolol ein weisses Salz, das gegen Stoss und Schlag indifferent ist, beim Erwärmen aber mit äusserster Lebhaftigkeit explodirt. Deshalb konnte es nach der bislang angewandten Methode der Zersetzung mit Schwefelammonium nicht analysirt werden, da selbst beim Vorhandensein nur sehr geringer Mengen unzersetzten Tetrazololsilbers der ganze Niederschlag mit lebhaftem Knall aus dem Tiegel herausgeschleudert wurde. Es wurde nun eine gewogene Menge Tetrazolol in Wasser gelöst, aus dieser Lösung mit einem Ueberschuss einer $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung das Tetrazololsilber ausgefällt und im Filtrat das überschüssige Silbernitrat mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung zurücktitrirt.

Angew. wurden 0.0882 g Tetrazolol, welche 0.3071 g Tetrazololsilber entsprochen hätten. Diese hätten theoretisch zur Bildung des Silbersalzes 0.220 g Ag bedurft. Angewandt wurden 42 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitrat, zurücktitrirt wurden 21.8 ccm, verbraucht waren also

20.2 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ = 0.2181 g Ag.

Auf die entsprechende Menge Tetrazololsilber umgerechnet wären danach in demselben 71.01 pCt. Ag, während $CN_4Ag.OAg$ theoretisch verlangt 71.95 pCt. Ag.

Phenyl-tetrazol, $HC\begin{matrix}=N.N\\ \\ -N.N\end{matrix}\cdot C_6H_5$.

Nach den Literaturangaben[1]) wurden aus Phenylsenföl und Hydrazinhydrat das 4-Phenylthiosemicarbazid und aus diesem mit salpetriger Säure das Phenylmercaptotetrazol hergestellt. 1 g Phenylmercaptotetrazol wurde in Eisessig gelöst und mit einer berechneten

[1]) Diese Berichte 28, 74 [1895].

Menge (2 Mol. Chromsäure auf 1 Mol. Phenylmercaptotetrazol) Chromsäure, ebenfalls in Eisessiglösung, in der Siedehitze oxydirt. Dann wurde der Eisessig im Vacuum abdestillirt und der syrupdicke Rückstand mit Alkohol aufgenommen. Aus dieser alkoholischen Lösung scheidet sich nach Zusatz von Wasser ein bald krystallinisch erstarrendes Oel aus. Nach 24-stündigem Stehen war ungefähr die theoretische Menge des erwarteten Oxydationsproductes auskrystallisirt. Es wurde auf Thon abgepresst und dann nochmals zur Entfernung saurer Verunreinigungen mit Natronlauge digerirt. Aus alkoholischer Lösung durch Fällen mit Wasser umkrystallisirt, ist die Verbindung rein weiss, schwefelfrei und zeigt den Schmp. 65 — 66°. Sie ist leicht löslich in Methylalkohol, Aethylalkohol, Chloroform, Aceton, Benzol, schwer löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Sie lässt sich auch aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn umkrystallisiren.

0.0603 g Sbst.: 20.2 ccm N (22°, 763 mm).

$(C_6H_5)(CHN_4)$. Ber. N 38.36. Gef. N 38.48.

Nitrophenyl-tetrazol, $C_6H_4(NO_2).CN_4H$.

1 g Phenyltetrazol wurde mit 10 g rauchender Salpetersäure gekocht, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entwichen. Beim Hinzufügen von Wasser entstand ein weisser Krystallbrei, der abfiltrirt und auf Thon abgepresst wurde. Das Nitrophenyltetrazol ist in Aceton sehr leicht löslich, weniger leicht in Aethyl- und Methyl-Alkohol, schwer löslich in Benzol und Aether, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Gut umkrystallisiren lässt es sich aus Eisessig, aus dessen Lösung man es mit wenig Wasser ausfällen kann. Es schmilzt bei 205° unter lebhafter Zersetzung.

0.1036 g Sbst.: 33.8 ccm N (22.5°, 761 mm).

$(C_6H_4.NO_2)(CHN_4)$. Ber. N 36.71. Gef. N 37.12.

Amidophenyl-tetrazol, $C_6H_4(NH_2).CN_4H$.

Zu einer warmen Lösung von 2 g Zinnchlorür in 3 ccm rauchender Salzsäure wurden 0.5 g Nitrophenyltetrazol gegeben. Es tritt unter Erwärmung und Aufkochen lebhafte Reaction ein. Sodann wurde mit Natronlauge übersättigt, das hierbei hinterbleibende Reductionsproduct abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Zur Reinigung wurde es nochmals in verdünnter Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung mit Natronlauge ausgefällt. Als Base charakterisirt sich die neue Verbindung auch dadurch, dass sie salpetrige Säure aufnimmt und die so erhaltene Diazolösung mit H-Säure und R-Salz kuppelt. Mit Platinchlorid und Goldchlorid giebt sie kein Doppelsalz. In heissem Wasser ist sie löslich und krystallisirt daraus in schönen, verfilzten, seideglänzenden Nadeln. Schmp. 155°. Zur

Analyse wurde die Base nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und über Chlorcalcium im Vacuum getrocknet.

0.0437 g Sbst.: 16.7 ccm N (22°, 763 mm).

$(C_6H_4.NH_2).CHN_4$. Ber. N 43.54. Gef. 43.70.

Oxydation des Amidophenyltetrazols.

0.5 g Amidophenyltetrazol wurden mit wenig verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht und zu dieser Lösung in der Siedehitze eine 3-procentige Permanganatlösung bis zur Rothfärbung gegeben, wobei lebhafte Kohlensäureentwickelung auftrat. Der Ueberschuss an Permanganat wurde mit wenig Alkohol zerstört. Nach dem Filtriren von ausgeschiedenem Braunstein wurde das Filtrat auf dem Wasserbade auf ein geringes Volumen eingeengt und dann mit Silbernitrat ein weisses Silbersalz gefällt. Dieses wurde ausgewaschen und in wässriger Suspension mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Filtriren vom Schwefelsilber hinterblieb beim Eindampfen des Filtrats ein weisser Rückstand, welcher noch mit Aceton ausgezogen wurde, da er noch nicht ganz frei von anorganischen Bestandtheilen war. Nach dem Verdunsten des Acetons erhielt man weisse Krystalle vom Schmp. 154° (Tetrazol schmilzt bei 155°). Zur völligen Identificirung dieser Verbindung mit dem bekannten Tetrazol wurde nochmals das Silbersalz hergestellt und dieses nach dem Trocknen bei 105° analysirt.

0.0978 g Sbst.: 0.0597 g Ag.

CHN_4Ag. Ber. Ag 60.94. Gef. Ag 61.04.

---

477. F. W. Semmler: Ueber Hydrirung in der Terpenreihe. Ueber Myrcen und andere olefinische Verbindungen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. W. Semmler.)

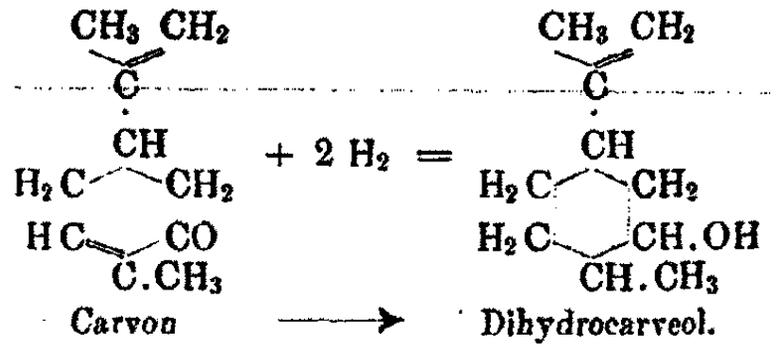
Die grösste Schwierigkeit, die Constitution der Verbindungen der Terpenreihe zu erkennen, wird durch die enorme Umlagerungsfähigkeit ihrer Molekeln verursacht; keine andere Klasse von Verbindungen bietet ein gleiches Bild der Veränderungsfähigkeit dar. Als ich vor nunmehr ca. 20 Jahren an die Aufschliessung der ätherischen Oele in Bezug auf ihre Constitution ging, trug ich dieser Erscheinung Rechnung, indem ich mich nach Reagentien umsah, welche bei der Herstellung neuer Derivate aus deren Ausgangsproducten eine Umlagerung auszuschliessen mir die Möglichkeit boten; namentlich erschien es mir sehr gewagt, aus Oxydationsproducten, welche man in saurer Lösung gewonnen hatte, Rückschlüsse auf die Constitution des Aus-

gangsmaterials zu ziehen. In der Folge habe ich deshalb vorzüglich das Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel benutzt; wir verdanken dieser Methode die Aufklärung einer ganzen Anzahl von Terpenderivaten.

Schon frühzeitig versuchte man auch, die Reduction bei Constitutionsaufschlüssen in dieser Reihe anzuwenden; man arbeitete theilweise wiederum in saurer Lösung, indem die Reduction z. B. mit Jodwasserstoff vorgenommen wurde, theilweise in alkalischer Lösung, indem man unter anderen Reductionsmitteln zum Natrium und Aethylalkohol griff.

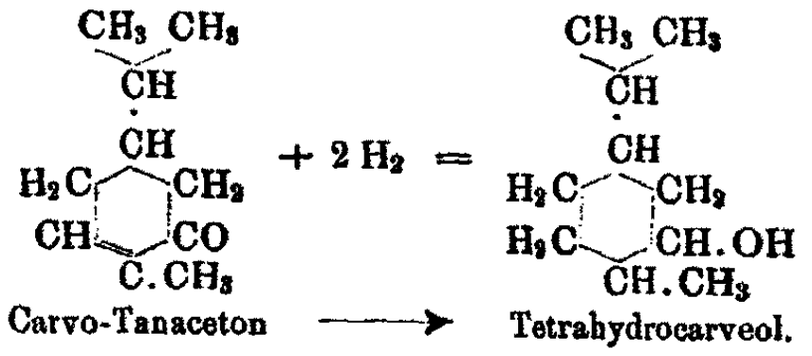
Gegen die Reduction in saurer Lösung ist genau dasselbe einzuwenden wie bei der Oxydation; auch hier ist man nicht sicher, dass man im Endproduct noch dieselbe Anordnung der Kohlenstoffatome hat wie im Ausgangsmaterial, sodass ich von diesem Reductionsmittel in der Regel Abstand nahm. Dagegen war bei der Reduction in alkalischer Lösung, wenn bei gewöhnlichem Druck und nicht zu hoher Temperatur gearbeitet wurde, eine Umlagerung so gut wie ausgeschlossen.

Allerdings ergab die Erfahrung recht bald, dass die Reductionsfähigkeit, z. B. des Natriums und Aethylalkohols, weit zurückstand hinter derjenigen der Jodwasserstoffsäure; während man mit letzterem Mittel fast sämmtliche doppelte Bindungen und Ringe wegschaffen, auch Sauerstoff u. s. w. durch Wasserstoff ersetzen kann, ist die Anwendung des ersteren Reductionsmittels eine recht beschränkte. Enthält das Molekül z. B. nur eine doppelte Bindung und keinen Sauerstoff, so ist es mir bisher nicht gelungen, diese doppelte Bindung mit Natrium und Alkohol wegzuschaffen; so konnten auf diesem Wege bisher die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ mit einer doppelten Bindung, z. B. Menthen, nicht reducirt werden. Enthält die Verbindung jedoch ausser einer doppelten Bindung z. B. noch Ketonsauerstoff, so trat theilweise neben der Reduction zum Alkohol jene der doppelten Bindung ein, theilweise trat dieselbe nicht ein. So konnte z. B. Carvon, $C_{10}H_{14}O$, welches zwei doppelte Bindungen enthält, zu einem ungesättigten Alkohol $C_{10}H_{18}O$, dem Dihydrocarveol, welches noch eine doppelte Bindung enthält, reducirt werden; dagegen ist es bisher nicht gelungen, mit Natrium und Alkohol diese zweite doppelte Bindung, welche in der Seitenkette liegt, wegzuschaffen.



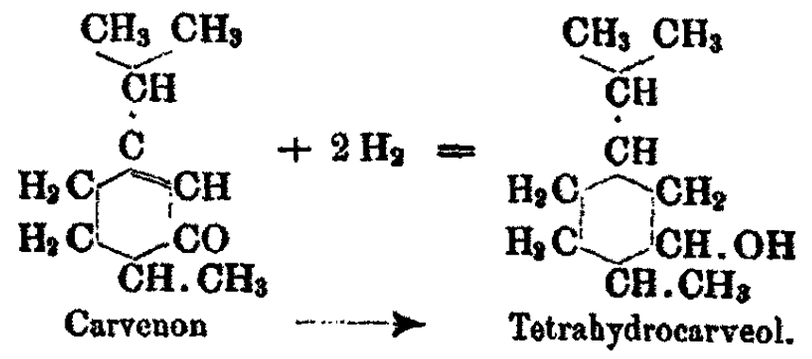
Carvon ⟶ Dihydrocarveol.

Es lässt sich ferner Carvo-Tanaceton in Tetrahydrocarveol überführen:



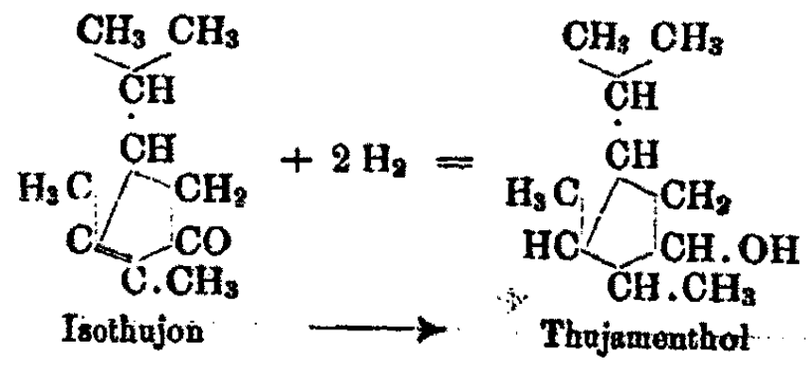
Carvo-Tanaceton ⟶ Tetrahydrocarveol.

Einen gleichen Uebergang haben wir bei der Reduction des Carvenons zum Tetrahydrocarveol:



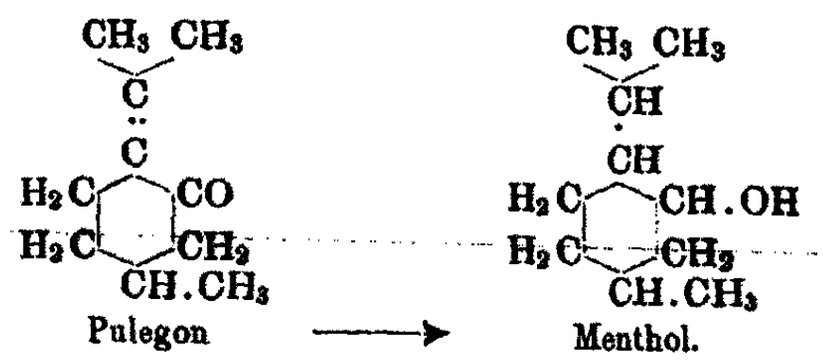
Carvenon ⟶ Tetrahydrocarveol.

Ebenso lässt sich Isothujon zum Thujamenthol reduciren:



Isothujon ⟶ Thujamenthol

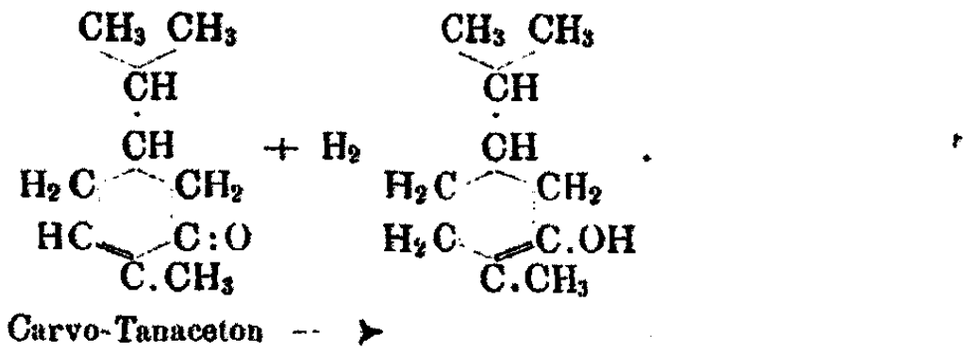
Ein Gleiches geschieht beim Uebergang von Pulegon in Menthol.



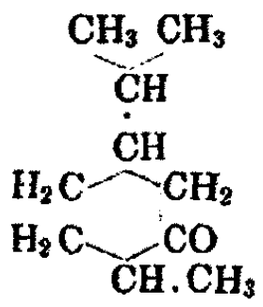
Pulegon ⟶ Menthol.

Diese Beispiele mögen genügen, um zu beweisen, dass die Reduction mit nascirendem Wasserstoff aus Natrium und Alkohol theil-

weise eintritt, theilweise nicht. Es hat sich nun herausgestellt, dass Reduction erfolgt, wenn die doppelte Bindung benachbart der Ketogruppe steht, dass sie im anderen Falle dagegen ausbleibt; das heisst mit anderen Worten, wenn wir es nach J. Thiele's Bezeichnung mit einem System benachbarter conjugirter Bindungen zu thun haben, sodass sich also der Wasserstoff zunächst an die Endpunkte anlagert unter Schaffung einer doppelten Bindung in der Mitte, z. B.:



Dieser nicht beständige, ungesättigte Alkohol muss sich sofort in das gesättigte Keton umlagern:



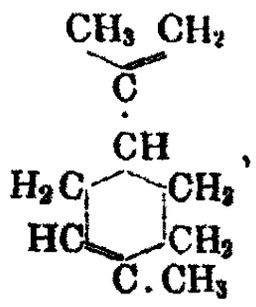
Dieses Keton hat Wallach z. B. bei der Reduction mit Zinkstaub an Stelle des Natriums beim Carvon gefasst.

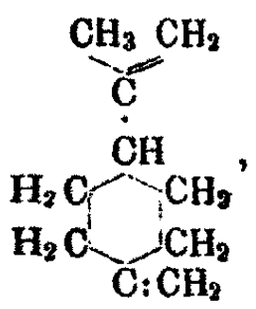
Obiges Tetrahydrocarvon wird nun bei weiterer Einwirkung von nascirendem Wasserstoff zum Alkohol, Tetrahydrocarveol, $C_{10}H_{20}O$, reducirt.

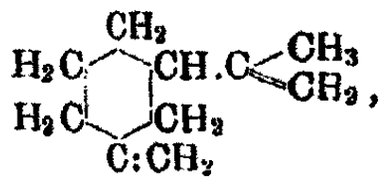
Erwies sich nun diese Theorie bei einer benachbarten doppelten Bindung und einem Ketosauerstoffatom so brauchbar in der Terpenreihe, so drängte sich mir unwillkürlich auch die Frage auf, wie es sich bei zwei doppelten Bindungen verhält; mit anderen Worten, wie verhalten sich die Terpene mit zwei oder mehr doppelten Bindungen? Stehen die von mir bisher erschlossenen Constitutionen der Terpene damit im Einklang oder nicht?

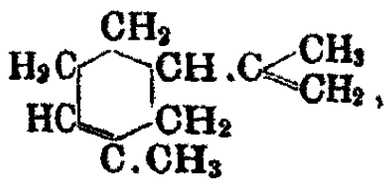
Limonen (I) wurde mit Natrium und Alkohol reducirt und blieb unverändert; ebenso lässt sich Terpinen (II) nicht reduciren; ebenso beständig erwies sich Pseudocarvestren (III) und Carvestren resp.

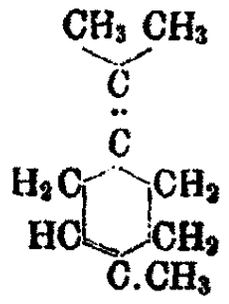
Sylvestren (IV). Auch Terpinolen, für welches wir die Constitution V annehmen, konnte nicht reducirt werden.

I. 

II. 

III. 

IV. 

V. 

Kurzum alle in den Kreis meiner Untersuchungen gezogenen, bekannten, cyclischen Terpene liessen sich mit Natrium und Alkohol nicht reduciren; daraus folgere ich, dass kein bisher bekanntes cyclisches Terpen die beiden doppelten Bindungen benachbart enthält.

Ergaben die cyclischen Terpene ein negatives Resultat, so versuchte ich es nunmehr mit den von mir entdeckten olefinischen Terpenen. Als bestes Ausgangsmaterial erschien mir das inzwischen von Power und Kleber[1]) im Bayöl aufgefundene Myrcen, $C_{10}H_{16}$; der Siedepunkt des Letzteren liegt unter 20 mm Druck bei 67—68°; spec. Gew. = 0.8023, n_D = 1.4673. Das Myrcen lässt sich auch bei gewöhnlichem Druck ganz gut destilliren; ich fand es überhaupt nicht so leicht veränderlich, wie genannte Forscher angeben; der Siedepunkt lag ungefähr bei 171—172°.

Reducirt man nun Myrcen in Aethylalkohol mit Natrium in der bekannten Weise, destillirt mit Wasserdämpfen ab und äthert aus, so bleibt nach dem Absieden des Aethers ein Kohlenwasserstoff von folgenden Eigenschaften zurück:

Sdp. 171.5—173.5°, Molekularrefraction = 47.5,
n_D = 1.4501, ber. $C_{10}H_{16}|^{=}2$ = 47.34,
spec. Gew. = 0.7802.

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.95, H 13.05.
Gef. » 86.61, » 13.12.

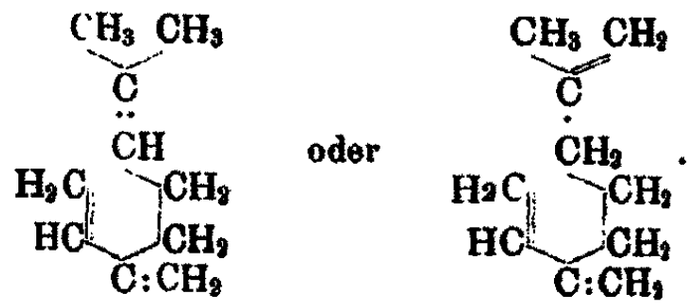
Die Analyse sowohl als auch die physikalischen Daten weisen unzweifelhaft darauf hin, dass in der That eine Reduction des Myrcens $C_{10}H_{16}$ zu dem Dihydromyrcen, $C_{10}H_{18}$, stattgefunden hat.

[1]) Pharm. Rundschau (N.Y.) 13, 60 [1895].

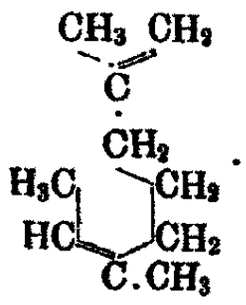
Hieraus folgt aber, dass im Myrcen 2 doppelte Bindungen benachbart stehen.

Im Einklang hiermit steht, dass Myrcen nur 4 Atome Brom aufnimmt; weiterhin hinzugefügtes Brom wird nicht mehr aufgenommen, sondern es tritt alsdann lebhafte Bromwasserstoffentwickelung auf.

Hält man mit diesen Ergebnissen die Thatsache zusammen, dass Myrcen bei der Oxydation Bernsteinsäure giebt, so wird folgende Formel die wahrscheinlichste:

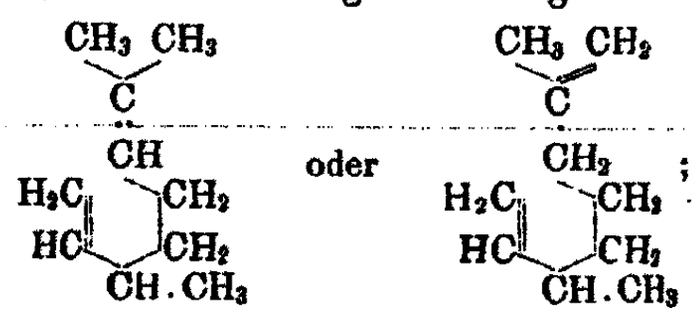


Nehmen wir die zweite Formel, die sich ja nur ganz unwesentlich von der ersteren unterscheidet, an, so ergiebt sich bei der Reduction eine Anlagerung von 2 Wasserstoffatomen an die Endpunkte des conjugirten Systems unter Schaffung einer neuen doppelten Bindung in der Mitte; es entsteht das Dihydromyrcen:



Dieses Dihydromyrcen, $C_{10}H_{18}$ nimmt nun ebenfalls, obwohl es im Gegensatz zum Myrcen nur zwei doppelte Bindungen enthält, ganz glatt 4 Atome Brom auf; es entsteht das Tetrabrom-dihydromyrcen, $C_{10}H_{18}Br_4$, ein schweres Oel, welches bisher nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Es ist das Dihydromyrcen isomer mit dem von mir aus Linalool + Zinkstaub dargestellten Linaloolen, $C_{10}H_{18}$[1]); die physikalischen Daten des Letzteren fallen fast vollkommen zusammen mit jenen des Dihydromyrcens; dem Linaloolen gebe ich folgende Constitution:



[1]) Diese Berichte 27, 2520 [1894].

nur ein geringer Unterschied besteht zwischen beiden Formen, wie ich weiter unten zeigen werde.

Genau nun wie ich l. c. das Linaloolen in ein Cyclo-Linaloolen überführen konnte, lässt sich auch das Dihydromyrcen mit grösster Leichtigkeit in ein

Cyclo-Dihydromyrcen

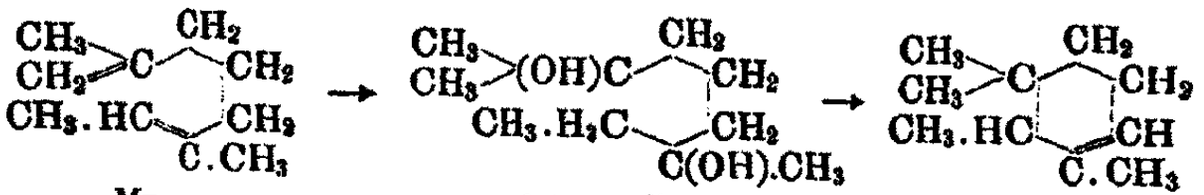
invertiren.

Diese Invertirung geht am leichtesten vor sich mit Eisessig und Schwefelsäure, wo man eigentlich einen Alkohol erwarten sollte.

Sdp. 169—172°
Spec. Gew. = 0.828
n_0 = 1.462
Gef. C 87.19, H 13.10.

Mol.-Refraction = 45.63.
Gef. $C_{10}H_{16}$ = 46.09.

Auch hier decken sich die Daten fast vollkommen mit jenen des Cyclo-Linaloolens; aber immerhin unterscheiden sie sich so viel, dass man schon daraus erkennen kann, dass man es nicht mit identischen, sondern nur mit isomeren Körpern zu thun hat. Der Uebergang erfolgt folgendermaassen:

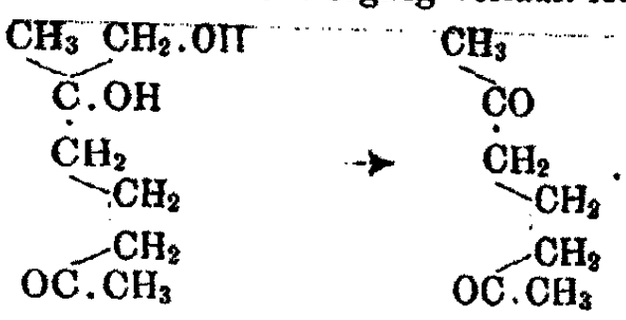


Myrcen — intermediär — Cyclo-Dihydromyrcen.

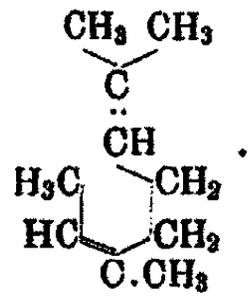
Das Cyclo-Dihydromyrcen nimmt im Gegensatz zum Dihydromyrcen, da es ja auch nur eine doppelte Bindung enthält, nur 2 Atome Brom auf und bildet ein Dibromid in Form eines schweren Oeles vom spec. Gew. 1.524. Oxydirt man das Cyclo-Dihydromyrcen, so bildet sich eine Ketosäure $C_{10}H_{18}O_3$, welche noch nicht näher untersucht ist.

Oxydirt man dagegen das Dihydromyrcen mit Kaliumpermanganat, so erhält man nicht mehr Bernsteinsäure wie aus dem Myrcen, sondern Lävulinsäure, womit obige Constitution des Dihydromyrcens vollkommen sich deckt.

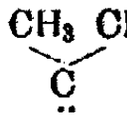
Ausser der Lävulinsäure entsteht aber bei dieser Oxydation ein intermediäres Ketoglykol, $C_8H_{16}O_3$, welches, mit Bichromat und Schwefelsäure oxydirt, ein Diketon, $C_7H_{12}O_2$, giebt, welches wahrscheinlich ein δ-Diketon ist. Der Vorgang verläuft folgendermaassen:



Daneben entsteht während der Oxydation aber stets Aceton; hieraus schliesse ich, dass sich im Roh-Myrcen auch die Form



findet.

Auch beim Linalool, Geraniol, Citral, Methylheptenon u. s. w. entsteht bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, neben Aceton und Lävulinsäure, stets ein Ketoglykol, welches seinerseits mit Bichromat und Schwefelsäure ein Diketon liefert. Wahrscheinlich findet sich also auch im Geraniol, Citral, Linalool u. s. w. die dem Limonentypus entsprechende Form: , während die Form  dem Terpinolen- oder Pulegon-Typus entspricht.

Bei der Invertirung müssen natürlich beide Formen dasselbe Cycloproduct liefern.

Power und Kleber haben nun weiterhin das Myrcen nach der Bertram'schen Methode behandelt, um es in einen Ester und alsdann in einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ umzuwandeln; sie haben dabei l. c. *Linalool erhalten mit allen seinen Eigenschaften*; vor allen Dingen ergab sich bei der Oxydation des Letzteren Citral.

Im Gegensatz dazu hat Barbier in letzter Zeit[1]) einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ erhalten, welchen er Myrcenol nennt; er giebt folgende Daten an:

Spec. Gew. = 0.90172. Sdp. 99—101°. n_D = 1.4778.

Bei der Oxydation soll ein Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ entstehen, welcher nicht identisch ist mit Citral.

Bei der Wiederholung der Versuche von Kleber und Power einerseits, sowie von Barbier andererseits hat sich ergeben, dass kein einheitliches Product entsteht, sondern dass das Myrcen hierbei bereits theilweise invertirt wird. Hiermit stimmt das hohe specifische Gewicht des Myrcenols überein; ferner ergiebt die Molekularrefraction weniger als einem Alkohol mit zwei doppelten Bindungen entspricht. Die Folgerungen, welche Barbier demnach bezüglich meiner Linalool- u. s. w. Formel zieht, sind durchaus hinfällig. Weiterhin angestellte Versuche werden auch in diesem Punkt, wie in früheren Fällen des Hrn. Barbier, Klarheit schaffen.

[1]) Centralblatt 1901, I, 1227.

In vorstehenden Reductionsversuchen des Myrcens haben wir eine neue interessante Bestätigung der Regel über die Anlagerung von Wasserstoff an die Endpunkte bei conjugirten doppelten Bindungen erhalten; aber fernerhin haben wir in dieser Reductionsmethode ein neues Hülfsmittel zur Lösung von gewissen Constitutionsfragen in der Terpenreihe, ob nämlich die vorhandenen doppelten Bindungen benachbart stehen oder nicht.

478. A. Hugershoff: Einwirkung von Halogenen auf Thioharnstoffe.

[Mittheilung aus dem agr.-chem. Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. August 1901.)

Mit dem Studium der Einwirkung von Halogenen auf Thioharnstoffe haben sich schon verschiedene Forscher beschäftigt. Es seien die Arbeiten von Otto[1]), Hofmann[2]), Beilstein und Kurbatow[3]), Claus[4]) und Mac Gowan[5]) erwähnt.

Diese Autoren haben ihre Versuche, jedenfalls um eine locale Einwirkung zu verhindern, sämmtlich so angestellt, dass sie das Halogen mit einer alkoholisch-wässrigen oder eisessigsauren Lösung der Substanz in Reaction brachten.

Die Resultate, die erhalten wurden, waren sehr verschieden, je nachdem das Halogen auf den einfachen Thioharnstoff oder auf substituirte Thioharnstoffe einwirkte. So reagirte z. B. Brom auf den gewöhnlichen Thioharnstoff unter Bildung eines gelb gefärbten, sehr zersetzlichen Productes, welches von Claus als ein Bromadditionsproduct geschildert wird. Diphenylthioharnstoff hingegen giebt, mit Brom behandelt, nach Otto Bromsubstitutionsproducte des Diphenylharnstoffs, wobei also der Schwefel entfernt wird.

Dieses verschiedenartige Verhalten des Thioharnstoffs einerseits und andererseits des Diphenylthioharnstoffs fällt auf und lässt vermuthen, dass auch bei den substituirten Thioharnstoffen die intermediäre Bildung von Bromproducten stattfindet, welche im Entstehungszustande durch das Verdünnungsmittel (Alkohol, Wasser oder Eisessig) unter gleichzeitiger Mitwirkung von Brom in bromsubstituirte

[1]) Otto, diese Berichte 2, 409 [1869].

[2]) A. W. Hofmann, diese Berichte 2, 453 [1869].

[3]) Beilstein und Kurbatow, diese Berichte 7, 730, 1489, 1650 [1874]. Ann. d. Chem. 176, 51 [1875].

[4]) Claus, diese Berichte 7, 235 [1874]. Ann. d. Chem. 179, 139.

[5]) G. Mac Gowan, Journ. f. prakt. Chem. [2] 33, 188 [1886]. Chem. Soc. 51, 378 [1887].

Harnstoffderivate übergeführt werden. Die von Claus beobachtete Zersetzlichkeit des Bromthioharnstoffs beim Erhitzen mit Alkohol resp. Wasser scheint zu Gunsten dieser Anschauung zu sprechen.

Um nun einer solchen secundären Reaction vorzubeugen, versuchte ich ein Lösungsmittel für die Thioharnstoffe zu finden, welches gegen Halogene sowohl als auch gegen die Thioharnstoffe selbst indifferent ist. Derartige Lösungsmittel sind z. B. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff u. s. w. Am geeignetsten von diesen erwies sich das Chloroform.

Wie ich fand, entstehen nun durch Behandeln der Lösungen verschiedener Thioharnstoffe (sowohl der mono-, als auch der di- und tri-substituirten) in Chloroform mit Brom keine bromsubstituirten Harnstoffderivate, sondern schöne, gelb bis roth gefärbte, krystallinische Bromthioharnstoffderivate.

So entstand z. B. aus dem Acetyldiphenylthioharnstoff ein Bromid, welches die Zusammensetzung

$$C_6H_5.NBr.C(SBr_2).N(CO\,CH_3).C_6H_5$$

hatte. Näheres hierüber findet man in der folgenden Abhandlung.

Diese Bromderivate sind jedoch nicht als einfache Bromadditionsproducte aufzufassen, da sie sämmtlich unter Bromwasserstoff-Entwickelung entstehen.

Auch mit Jod wurden mit einigen Thioharnstoffen dunkel gefärbte, Jod-haltige Substanzen erhalten, welche gleichfalls unter Jodwasserstoff-Abspaltung zu Stande kommen.

Es hat sich nun gezeigt, dass in den bis jetzt untersuchten Fällen keineswegs identische Producte entstehen, wenn die Behandlung der Thioharnstoffe mit Halogenen zuerst in Chloroformlösung vollzogen wird und die entstehenden Halogenproducte mit Alkohol resp. Wasser behandelt werden, oder wenn die Thioharnstoffe direct in alkoholischer Lösung halogenirt werden.

Entsprechende Versuche habe ich mit Hrn. stud. J. Peim zunächst bei den aromatischen, monosubstituirten Thioharnstoffen mit Brom angestellt. Die Resultate dieser Untersuchung seien hier vorläufig beim Phenylthioharnstoff kurz besprochen.

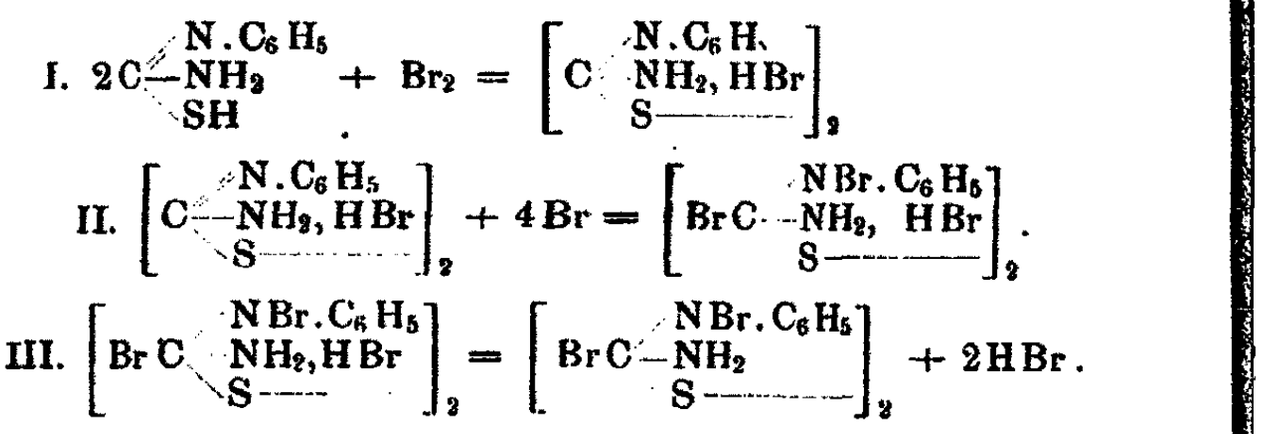
A. Bromirung von Phenylthioharnstoff in Chloroform-Lösung.

Tetrabromid des Carbaminophenyliminodisulfides oder Bromcarbaminophenylbromaminodisulfid,

$$C_6H_5.\underset{Br}{\overset{NH_2}{N}}.\underset{Br}{\overset{}{C}}.S.S.\underset{Br}{\overset{}{C}}.\underset{Br}{\overset{NH_2}{N}}.C_6H_5$$

Phenylthioharnstoff giebt, in Chloroform-Lösung bromirt, unter beträchtlicher Erwärmung und lebhafter Bromwasserstoff-Entwickelung

ein gelbroth gefärbtes Bromadditionsproduct des dem Phenylthioharnstoff entsprechenden Disulfides nach folgenden Reactionen:



Wie durch diese Gleichungen ausgedrückt ist, reagirt der Phenylthioharnstoff in seiner tautomeren Form, , und bildet zunächst ein Oxydationsproduct, das entsprechende Disulfid (Gleichung I). Dieses, oder vielmehr das bromwasserstoffsaure Salz desselben, nimmt durch Addition 2 Mol. Brom auf (Gleichung II) und geht darauf unter Abspaltung der beiden salzbildenden Bromwasserstoff-Moleküle in das Bromadditionsproduct des Carbaminophenyliminodisulfides über.

Die Richtigkeit dieses Reactionsverlaufes ergiebt sich durch das Experiment. Das bromwasserstoffsaure Salz des Disulfides lieferte, in *Chloroform suspendirt*, beim *Bromiren* unter Abspaltung von Bromwasserstoff dasselbe Bromproduct wie der Phenylthioharnstoff.

Die Ausbeute an Bromcarbaminophenylbromaminodisulfid war eine nahezu quantitative. Aus 30 g Phenylthioharnstoff, gelöst in 300 ccm Chloroform, und 54 g Brom (theoretische Menge: 48 g), welche mit etwas Chloroform verdünnt wurden, wurden 63 g erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 208° unter Zersetzung.

0.1075 g Sbst.: 0.1283 g AgBr. — 0.1380 g Sbst.: 0.1642 g AgBr. — 0.1747 g Sbst.: 0.1380 g $BaSO_4$. — 0.1742 g Sbst.: 0.1330 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}N_4S_2Br_4$. Ber. Br 51.44, S 10.29.

Gef. » 50.78, 50.63, » 10.82, 10.45.

Beim Liegen an der Luft zersetzt sich dieses Bromproduct allmählich, indem es Brom verliert; aus diesem Grunde stimmen die Analysen nicht so gut, wie man erwarten sollte.

Carbaminophenyliminodisulfid,

$C_6H_5.N:C(NH_2).S.S.C(NH_2):N.C_6H_5$.

Trägt man das Bromproduct in wässrige, schweflige Säure ein, so löst es sich darin auf. Natronlauge fällt aus dieser Lösung das Carbaminophenyliminodisulfid als weissen, anfangs käsigen, später krystallinisch werdenden Niederschlag aus. Dieses Disulfid löst sich

in viel heissem Wasser und krystallisirt daraus in perlmutterglänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 128°.

0.1796 g Sbst.: 0.2750 g $BaSO_4$. — 0.2913 g Sbst.: 0.0541 g N.

$C_{14}H_{14}N_4S_2$. Ber. S 21.19, N 18.42.

Gef. » 21.02, » 18.54.

Molekulargewichtsbestimmungen:

I. 0.2688 g Substanz gaben nach der Methode der Siedepunktserhöhung mit dem Landsberger-Riiber'schen Apparat ausgeführt, eine Siedepunkts-Erhöhung von 0.21°. Menge des Benzols = 12.70 g.

II. 0.5290 g Sbst. in 13.2 g Benzol: Siedepunkts-Erhöhung 0.37°.

Ber. M 302. Gef. M 290, 289.

Dieses Disulfid-Carbaminophenyliminodisulfid ist, wie die Muttersubstanz, das Carbaminoiminodisulfid, welches Storch[1]) und Mac Gowan[2]) durch Oxydation des Thioharnstoffes mit Jod, Wasserstoffsuperoxyd oder Kaliumpermanganat erhalten haben, eine Base. Es löst sich in Säuren und bildet damit Salze. Auch konnte das Platinchloriddoppelsalz dargestellt werden.

Das salzsaure Salz krystallisirt in kurzen Stäbchen, löst sich leicht in Wasser oder Alkohol und schmilzt bei 236°.

0.3104 g Sbst.: 0.2384 g AgCl.

$C_{14}H_{16}N_4S_2Cl_2$. Ber. Cl 18.93. Gef. Cl 19.00.

Platindoppelsalz. Dieses fällt als gelbes krystallinisches Pulver aus, wenn die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid versetzt wird. In kaltem Wasser ist es nahezu unlöslich, löst sich aber in heissem Wasser und krystallisirt daraus in schönen goldgelben Tafeln.

0.1999 g Sbst.: 0.0549 g Pt.

$C_{14}H_{16}N_4S_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 27.38. Gef. Pt 27.46.

Carbaminobromphenyliminodisulfid, $C_6H_4Br.N:C(NH_2).S.S.C(NH_2):N.C_6H_4Br$.

Das Bromcarbaminophenylbromaminodisulfid löst sich beim Suspendiren in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit auf; dieselbe hinterlässt beim Verdampfen des Wassers ein Gemisch zweier Salze, deren Basen, durch Natronlauge in Freiheit gesetzt, sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in heissem Wasser trennen liessen. Die in heissem Wasser lösliche Base erwies sich als das Carbaminophenyliminodisulfid, während die andere, in heissem Wasser nahezu unlösliche Base, das Bromsubstitutionsproduct der Ersteren, nämlich das Carbaminobromphenyliminodisulfid, darstellte. Letzteres schmilzt bei 209 — 211° und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Form

[1]) Storch, M. 11, 458.

[2]) Mac Gowan, Journ. für prakt. Chem. [2] 33, 190.

weisser, filziger Nadeln, ist wenig löslich in Benzol und unlöslich in Ligroïn.

0.2200 g Sbst.: 0.1803 g AgBr. — 0.2718 g Sbst.: 0.2781 g $BaSO_4$.

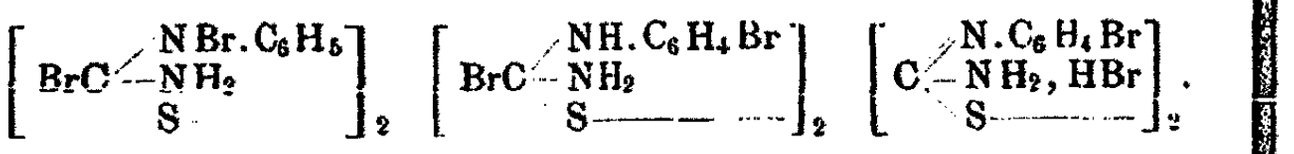
$C_{14}H_{12}N_4Br_2S_2$. Ber. Br 34.78, S 13.91.
Gef. » 34.87, » 13.79.

Das bromwasserstoffsaure Salz des Carbaminobromphenyliminodisulfides ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und fällt aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in Form weisser Nadeln aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 261—263°.

0.1839 g Sbst.: 0.2280 g AgBr. — 0.2490 g Sbst.: 0.1864 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}N_4Br_4S_2$. Ber. Br 51.44, S 10.29.
Gef. » 51.43, » 10.27.

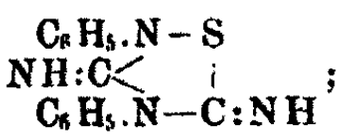
Der Uebergang des Bromcarbaminophenylbromaminodisulfides in das bromwasserstoffsaure Salz des Carbaminobromphenyliminodisulfides ist ein intramolekularer. Er findet statt durch Austausch der am Stickstoff befindlichen Bromatome gegen die Wasserstoffatome der Benzolreste, ein Vorgang, welcher bereits von Chattaway und Orton bei den Stickstoffbromiden der acetylirten, primären, aromatischen Basen beobachtet worden ist. Die noch an den Kohlenstoffatomen befindlichen Bromatome treten darauf mit den Wasserstoffatomen aus, welche an die Stellen getreten sind, an welchen anfangs die in den aromatischen Kern eingetretenen Bromatome sich befanden, und die beiden so entstandenen Bromwasserstoffmoleküle verbinden sich dann mit dem bromsubstituirten Disulfide unter Bildung eines Salzes. Folgendes Schema möge den Vorgang ausdrücken:



B. Bromirung von Phenylthioharnstoff in alkoholischer Lösung.

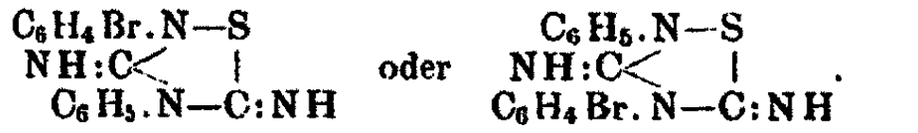
Wird Phenylthioharnstoff in alkoholischer Lösung bromirt, dann entsteht unter Austritt eines Schwefelatoms ein Derivat einer Körperklasse, welches sich ableitet von einem Product, welches Hector durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Phenylthioharnstoff erhalten hat.

Nach Hector's neuester Anschauung besitzt dieser Körper die folgende Constitution:



er wäre dann nach Widmann's Nomenclatur als ein Derivat des Miazthiols anzusehen.

Brom-diphenyl-diimino-tetrahydromiazthiol,



Dieser Körper wird auf folgende Weise erhalten. 5 g Phenylthioharnstoff werden in etwa 100 g Alkohol gelöst und hierzu 20 g Brom in kleinen Portionen hinzugefügt. Die Farbe des Broms verschwindet anfangs, und es entsteht eine milchige Trübung (Schwefel), die bei weiterem Bromzusatz verschwindet. Nachdem alles Brom eingetragen ist, wird das Lösungsmittel durch Abdampfen entfernt. Es hinterbleibt eine weisse Krystallmasse (5.5 g), welche, aus heissem Wasser umkrystallisirt, bei 242 — 244° schmilzt. Dieser Körper ist das bromwasserstoffsaure Salz des Broindiphenyl-diimino-tetrahydromiazthiols.

0.1994 g Sbst.: 0.1080 g $BaSO_4$. — 0.1964 g Sbst.: 0.1722 g AgBr. 0.3063 g Sbst.: 0.0389 g N.

$C_{14}H_{11}N_4BrS.HBr$. Ber. S 7.57, Br 37.38, N 13.08.
Gef. » 7.43, » 37.30, » 12.68.

Durch Natronlauge konnte aus diesem Salze die freie Base isolirt werden. Letztere ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich und löst sich schwer in heissem Wasser. Leichter löst sie sich in der Wärme in Benzol und Alkohol. Fast unlöslich ist sie in Ligroïn. Der Schmelzpunkt liegt bei 172°.

0.2374 g Sbst.: 0.1614 g $BaSO_4$. — 0.1902 g Sbst.: 0.1022 g AgBr. — 0.3866 g Sbst.: 0.0605 g N.

$C_{14}H_{11}N_4Br.S$. Ber. S 9.22, Br 23.05. N 16.13.
Gef. » 9.23, » 22.86, » 15.66.

Die soeben beschriebene Base, resp. das bromwasserstoffsaure Salz derselben, entsteht auch, wenn das von Hector beschriebene Oxydationsproduct des Phenylthioharnstoffs in alkoholischer Lösung bromirt wird. Es lässt sich aber nicht durch Bromiren von Carbaminophenyliminodisulfid in alkoholischer Lösung erhalten; denn Letzteres liefert nur das bromwasserstoffsaure Salz des Bromcarbaminophenylbromaminodisulfides. Eine Oxydation resp. Abspaltung von Schwefel findet nicht statt, woraus sich ergiebt, dass das Carbaminophenyliminodisulfid nicht als Zwischenproduct der Reaction von Brom auf Thioharnstoff in alkoholischer Lösung sich bildet.

Eine genauere Beschreibung der Reaction von Halogen auf Thioharnstoffe in indifferenten Lösungsmitteln, sowohl wie in alkoholischen oder wässrigen Lösungen soll später erfolgen.

479. A. Hugershoff und W. Chr. König: Brom und Acetyldiphenylthioharnstoff in Chloroformlösung.

[Mittheilung aus dem agr.-chem. Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Während, wie aus der vorstehenden Abhandlung ersichtlich ist, der Phenylthioharnstoff in Chloroformlösung mit Brom in der Weise reagirt, dass durch Verkettung von zwei Molekülen des Thioharnstoffs ein Disulfid entsteht, ist dieses beim Acetyldiphenylthioharnstoff nicht der Fall.

Brom wirkt auf den Acetyldiphenylthioharnstoff in Chloroformlösung merkwürdigerweise unter Bildung eines Derivates der schwefligen Säure ein. Ausserdem geht noch Brom an den Stickstoff, und es entsteht ein Stickstoffbromid, wie aus den unten mitgetheilten Reactionen hervorgeht.

Darstellung des Bromproductes des Acetyldiphenylthioharnstoffs.

Zu einer Lösung von 14 g Acetyldiphenylthioharnstoff in 75 g Chloroform wurde ein Gemisch von 28 g Brom und 100 g Chloroform allmählich hinzugefügt. Anfangs war keine Einwirkung zu beobachten. Die Bromlösung mischte sich mit der Thioharnstofflösung, ohne dass eine Entfärbung — Substitution — bemerkt werden konnte. Nachdem alles Brom hinzugefügt war, begann sich Bromwasserstoff unter geringer Erwärmung des Reactionsgemisches zu entwickeln, und es schieden sich in dem Maasse, als diese Entwickelung statt hatte, orangefarbene Krystalle ab. Durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade ging die Reaction schneller vor sich, und nach etwa dreistündigem Stehen in der Kälte war keine weitere Krystallabscheidung mehr zu beobachten. Die Krystalle wurden abgesogen und durch Waschen mit Chloroform gereinigt. Unter dem Mikroskop betrachtet, bestanden sie aus kurzen, dünnen Stäbchen, welche bei 167° unter Zersetzung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmolzen. Die Ausbeute betrug 24.7 g anstatt 26.4 g, entsprach also 93.5 pCt. der Theorie.

0.1819 g Sbst.: 0.0809 g $BaSO_4$. — 0.0645 g Sbst.: 0.0716 g AgBr.

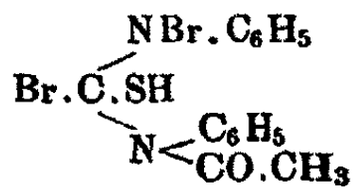
$C_{15}H_{13}ON_2SBr_3$. Ber. S 6.29, Br 47.15.

Gef. » 6.10, » 47.24.

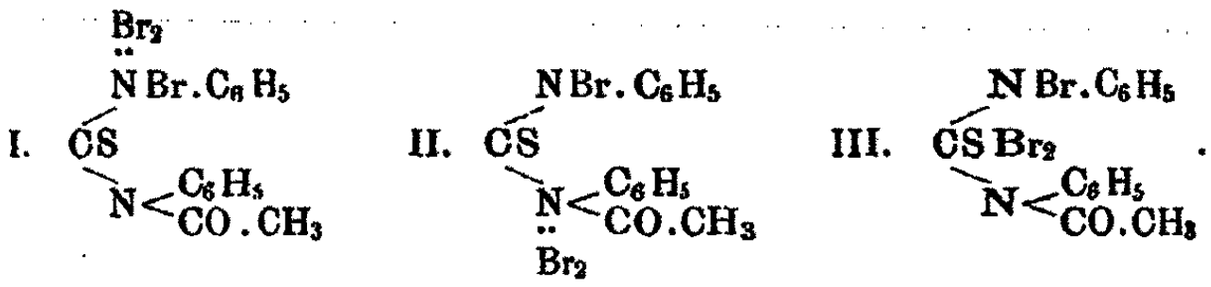
Durch Bromiren von Acetyldiphenylthioharnstoff war demnach ein Product entstanden, welches drei Atome Brom im Molekül enthielt. Welchen Platz haben nun die Bromatome eingenommen? Eine Substitution von Brom im aromatischen Kern ist nicht eingetreten, denn durch Behandeln mit Natronlauge entsteht schon in der Kälte, wie später ausführlich gezeigt werden soll, ein bromfreies Product. Bei der Darstellung des Bromproductes ist nun, wie bereits erwähnt wurde,

Bromwasserstoffentwickelung beobachtet worden. Diese trat jedoch erst dann ein, als eine grössere Portion Brom hinzugefügt worden war, und war begleitet von einer gleichzeitigen Abscheidung des Bromderivates. Es hat demnach Brom zuerst addirend auf den Thioharnstoff eingewirkt, und sich dann erst Bromwasserstoff abgespalten. Die Reactionen folgen so schnell auf einander, dass es nicht möglich ist, die Zwischenproducte zu fassen und so den Reactionsverlauf aufzuklären. Bei Ueberlegung der Möglichkeiten desselben kommt man zu verschiedenen Schlüssen.

Die Bildung eines bromhaltigen Disulfides durch Oxydation der Sulfhydrylgruppen zweier Moleküle des Acetyldiphenylthioharnstoffs ist nicht eingetreten, wie später gezeigt werden wird. Vielmehr scheint zuerst eine Addition von Brom stattgefunden zu haben. Am geeignetsten zur Bromaddition sind nun bekanntlich solche Stellen im Molekül, an welchen Doppelbindungen vorhanden sind. In diesem speciellen Falle kann sich Brom daher an der doppelten Bindung zwischen dem sulfhydrylhaltenden Kohlenstoffatom und dem Phenylimidrest angelagert haben. Durch Bromaddition könnte demnach zuerst folgender Körper:



entstanden sein, welcher dann entweder zuerst Bromwasserstoff abgespalten und darauf zwei Bromatome addirt hat oder umgekehrt. Im letzteren Falle sind Producte der Formeln I und II möglich; im ersteren Falle ist ausser obigen Formeln noch die Formel III denkbar:



Im Falle I und II wäre die zweite Bromaddition an einem der Stickstoffatome, im Falle III am Schwefelatom erfolgt. Die beiden ersten Fälle sind wohl ausgeschlossen, denn Ammoniumderivate mit nur negativen Gruppen sind bisher nicht beobachtet worden. Somit bliebe nur der Fall III übrig, für den bereits Analogiefälle bestehen. Die Sulfide z. B. geben mit Halogenen Additionsproducte von der Constitution $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!SX_2$.

Das nun zu beschreibende Verhalten gegen Natronlauge und gegen schweflige Säure spricht ebenfalls für obige Formel III.

Verhalten des Bromproductes des Acetyldiphenylthioharnstoffs gegen Natronlauge.

Verreibt man das Bromderivat mit verdünnter Natronlauge in der Kälte, so erhält man einen vollständig bromfreien Körper. 3 g des Bromderivates, mit einer Lösung von 1 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser zusammengebracht, reagirten sofort. Die gelbrothe Farbe verschwand, und es entstand ein weisses, flockiges Product. Durch Auswaschen mit Wasser wurde das Alkali entfernt, und man erhielt nach dem Trocknen auf dem Wasserbade 1.6 g des Productes. Das alkalische Waschwasser entfärbte nach dem Ansäuern mit Salzsäure Indigolösung. Offenbar hatte sich also unterbromige Säure gebildet. Der feste Körper krystallisirt aus Alkohol in farblosen, fettig glänzenden, dünnen, breiten Stäbchen resp. Blättchen, die bei 162° schmelzen. Er ist unlöslich in Wasser, Salzsäure und Natronlauge, etwas löslich in Aether und Ligroïn, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol.

0.1624 g Sbst.: 0.1362 g $BaSO_4$. — 0.1548 g Sbst.: 0.1286 g $BaSO_4$. — 0.2334 g Sbst.: 0.1926 g $BaSO_4$. — 0.2770 g Sbst.: 0.6418 g CO_2, 0.1148 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_2N_2S$.	Ber. S 11.19,		C 62.94, H 4.89.
	Gef. » 11.51, 11.40, 11.33,	» 63.18,	» 4.60.

Molekulargewichtsbestimmungen, nach der Methode der Gefrierpunkts-Erniedrigung in Eisessig und in Benzol ausgeführt, hatten folgende Ergebnisse:

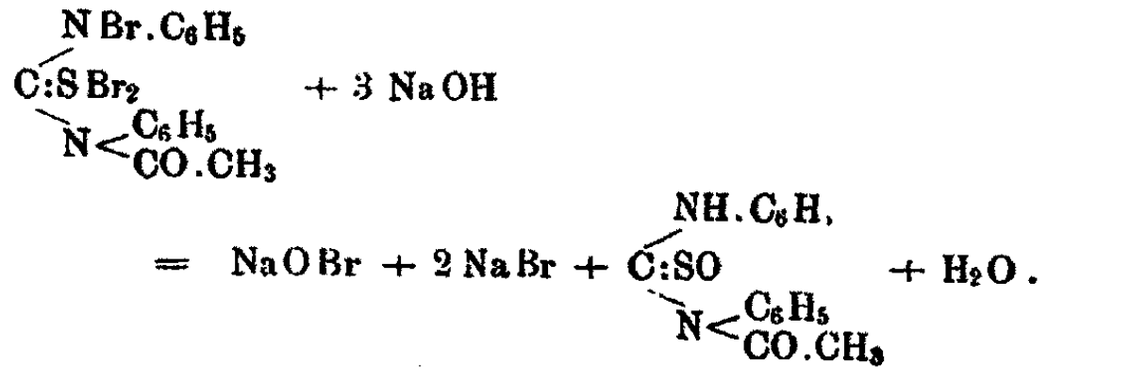
0.7016 g Sbst.: 50 g Benzol, Depression: 0.26°. — 0.5484 g Sbst.: 50 g Eisessig, Depression: 0.16°.

Ber. M 286. Gef. M 264 (Benzol), 267 (Eisessig).

Durch das Verhalten des Bromproductes gegen Natronlauge ist demnach bewiesen, dass Brom in den aromatischen Kern nicht eingetreten ist. Aus den Molekulargewichtsbestimmungen geht weiterhin deutlich hervor, dass ein Disulfid nicht entstanden ist. Auch ist die Möglichkeit einer Addition von Brom am Phenylrest ausgeschlossen. Es bleibt daher nach den obigen Ueberlegungen und den beobachteten Thatsachen als Constitution des Bromderivates nur die obige Formel III übrig.

Beim Behandeln dieses Bromproductes mit Natronlauge tritt also für zwei Bromatome ein Sauerstoffatom ein. Das dritte Bromatom reagirt mit Natronlauge unter Bildung von unterbromiger Säure ganz

analog den Stickstoffbromiden. Die Vorgänge spielen sich demnach folgendermaassen ab:



Die zweite Bromaddition hat demnach beim Bromiren des Acetyldiphenylthioharnstoffs am Schwefelatom stattgefunden, wie aus dem Uebergang des Bromproductes durch Natronlauge in das Sulfoxyd deutlich hervorgeht. Der zweiwerthige Schwefel ist demnach durch die Bromaddition in eine höhere Oxydationsstufe, nämlich in die eines vierwerthigen Atomes, übergegangen. Aus einem Derivate des Schwefelwasserstoffs ist ein solches der schwefligen Säure geworden. Die Bromirung hat also in einem indifferenten Lösungsmittel den Schwefel nur bis zur Vierwerthigkeit oxydirt.

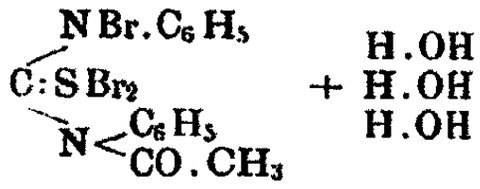
Zum Versuch, ob eine Reduction dieses vierwerthigen Schwefels zu zweiwerthigem wieder leicht möglich ist, wurde nun das Bromproduct mit wässriger schwefliger Säure behandelt. Wären nämlich zwei Bromatome nur locker addirt, so würden dieselben durch energische Reductionsmittel, wie schweflige Säure, leicht wieder herausgenommen werden können, und der Acetyldiphenylthioharnstoff hätte wieder entstehen müssen.

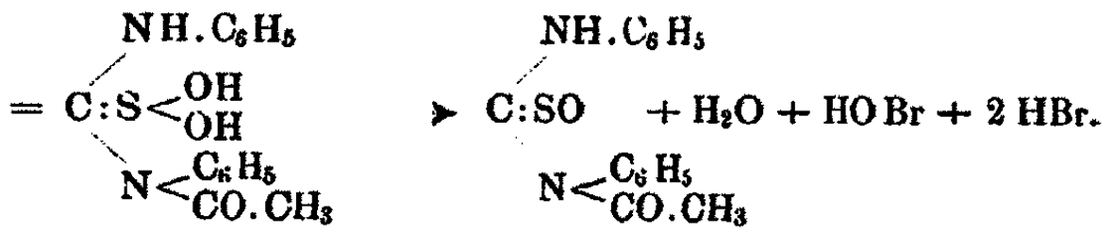
Verhalten des Bromproductes des Acetyldiphenylthioharnstoffs gegen schweflige Säure.

2 g des Bromderivates wurden mit einem Ueberschuss von wässriger schwefliger Säure verrieben. Die gelbrothe Farbe desselben verschwand hierbei schon nach wenigen Secunden, und es bildete sich ein weisses, weiches Pulver — 1 g —, welches, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet, bei 157° schmolz. Durch Krystallisation aus Alkohol wurden dünne, breite Stäbchen vom Schmp. 162° erhalten. Dies und die sonstigen Eigenschaften stimmten mit dem Körper $C_{16}H_{14}O_2N_2S$, welcher auch aus dem Bromproduct und Natronlauge entstand, überein. Es war demnach auch durch schweflige Säure aus dem Bromproduct das Sulfoxyd gebildet worden.

Wie nun dieser Versuch gezeigt hat, tritt eine Reduction des Bromderivates zum Ausgangsproduct, dem Acetyldiphenylthioharnstoff, nicht ein. Es entspricht das Verhalten des Bromproductes eben ganz dem eines Derivates der schwefligen Säure, indem es, wie z. B. Thionylchlorid, mit Wasser in der Weise reagirt, dass das Halogen

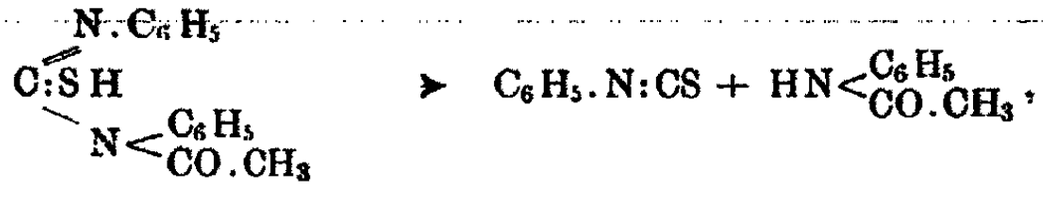
durch Sauerstoff substituirt wird. Das Bromatom, welches am Stickstoff sitzt, wird bei der Einwirkung von schwefliger Säure, jedenfalls unter intermediärer Bildung von unterbromiger Säure, durch Wasserstoff substituirt. Die Reaction mit schwefliger Säure verläuft also folgendermaassen:





Charakteristisch ist die Beständigkeit des Sulfoxydes gegenüber einigen Reagentien. Die alkoholische Lösung liess sich weder durch alkalische Bleihydroxydlösung entschwefeln, noch entstand mit Quecksilberoxyd ein Salz, sondern das Sulfoxyd blieb ganz unverändert. Wurde 1 g dieses Körpers in 10 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung einige Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt, so fiel das Sulfoxyd beim Eingiessen in Wasser unverändert und nahezu quantitativ wieder aus. In verdünnter Natronlauge ist es, wie bereits erwähnt wurde, unlöslich. Selbst von alkoholischem Kali wurde es nicht verändert. Wurden 0.3 g Substanz mit 0.5 g Aetzkali und 3 ccm Alkohol im zugeschmolzenen Rohre 12 Stunden auf 200° erhitzt, so konnten nur Spuren von Anilin nachgewiesen werden. Die Reactionsmasse, durch Waschen mit Wasser vom Alkali befreit, hinterliess nach dem Trocknen noch 0.2 g unveränderte Substanz vom Schmp. 160° und der für das Sulfoxyd charakteristischen Krystallform. Gegen Natriumamalgam verhält sich die alkoholische Lösung der Substanz gleichfalls indifferent.

Aus der Nichtreactionsfähigkeit mit alkalischer Bleihydroxydlösung und der Unlöslichkeit in Alkalien geht deutlich hervor, dass eine Sulfhydrylgruppe nicht mehr vorhanden ist. Diese kann sich auch nicht mehr bilden, weil kein labiles Wasserstoffatom hierfür zur Verfügung steht. Die für den Acetyldiphenylthioharnstoff charakteristische Spaltung:



welche durch Säuren wie durch Alkalien hervorgerufen wird, tritt nicht mehr ein Diese Nichtspaltbarkeit in der angedeuteten Richtung

ist nur dadurch zu erklären, dass das Sauerstoffatom, welches in den Acetyldiphenylthioharnstoff durch Brom und nachheriges Behandeln mit Natronlauge resp. schweflige Säure eingeführt ist, einer Spaltung in der erwähnten Richtung entgegensteht.

Weiter sieht man aus dem Verhalten des Sulfoxydes gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen Alkali, dass eine Abspaltung der Acetylgruppe nicht eintritt. Allerdings findet eine solche beim Acetyldiphenylthioharnstoff direct auch nicht statt, denn wie bekannt zerfällt dieser Körper durch Säuren oder Alkalien zuerst in Phenylsenföl und Acetanilid, und Letzteres erleidet dann erst den bekannten Zerfall in Anilin und Essigsäure. Da nun eine dem Acetyldiphenylthioharnstoff analoge Spaltung bei dem Sulfoxyde nicht eintritt, so kann auch die secundäre Reaction, die Abspaltung der Acetylgruppe, sich nicht vollziehen. Es scheint darnach eine Abspaltung der Acetylgruppe nur dann einzutreten, wenn ein Wasserstoffatom an dem Stickstoff, der die Acetylgruppe trägt, noch vorhanden ist. Beim Acetyldiphenylthioharnstoff ist ein solches Wasserstoffatom nicht vorhanden. Dieser Körper erleidet daher zuerst den Zerfall in Phenylsenföl und Acetanilid, und dieses ist dann erst fähig, unter Abspaltung der Acetylgruppe weiter zu reagiren.

Verhalten des Bromproductes gegen Wasser.

Bei der Zersetzung des Bromproductes mit Natronlauge hat das Filtrat des neugebildeten Körpers beim Ansäuern bleichende Eigenschaften gezeigt. Hieraus wurde auf die Bildung von unterbromiger Säure geschlossen, deren Entstehen durch die Einwirkung von Natronlauge auf das Bromatom, welches am Stickstoffatom sitzend angenommen wurde, zu Stande käme. Bekanntlich reagiren Stickstoffbromide in der Weise mit Natronlauge, dass unterbromige Säure entsteht. Zur Prüfung, ob dieses Bromproduct auch sonst sich wie ein Stickstoffbromid verhält, wurde es nun mit Wasser behandelt.

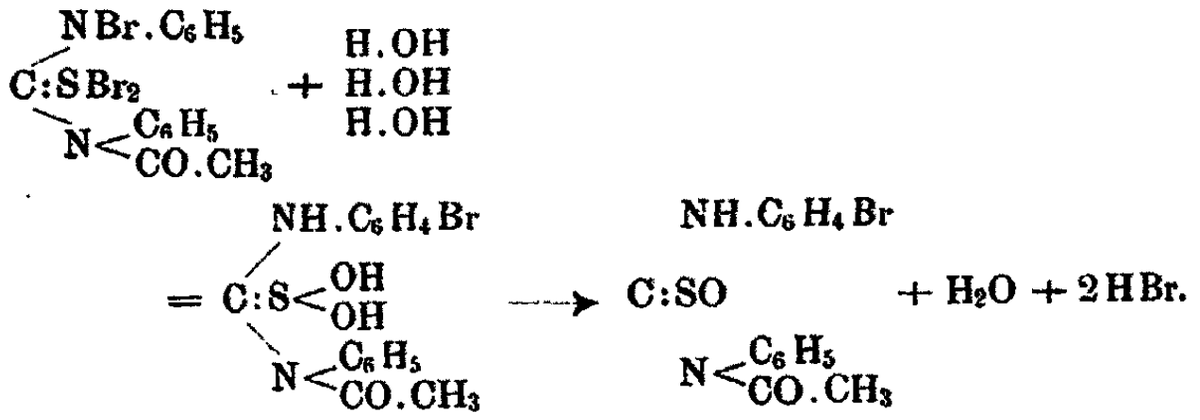
Mit kaltem Wasser reagirt das Bromproduct ziemlich träge. Beim Erwärmen findet jedoch sofort Zersetzung statt, die gelbrothe Farbe schlägt in eine weisse um, und etwas Brom entweicht hierbei, dessen Bildung jedenfalls durch Nebenreactionen bedingt ist. Das Filtrat von dem weissen, etwas käsig aussehenden Körper enthält nur Bromwasserstoff. Das Product selbst krystallisirt aus Alkohol in mikroskopisch kleinen, farblosen Nadeln, die bei 165° schmelzen. Leichter als in Alkohol löst es sich in Chloroform und Benzol, schwer in Aether und Ligroïn. Unlöslich ist es in Wasser, Natronlauge und Salzsäure. Von alkalischer Bleihydroxydlösung wird die Substanz nicht entschwefelt resp. verändert.

0.2170 g Sbst.: 0.1390 g $BaSO_4$. — 0.1831 g Sbst.: 0.0944 g AgBr.

$C_{15}H_{13}O_2N_2BrS$. Ber. S 8.76, Br 21.92.

Gef. » 8.79, » 21.94.

Wie der Versuch ergeben hat, wirkt Wasser auf das Bromproduct genau wie auf ein Stickstoffbromid ein, indem das betreffende Bromatom mit dem paraständigen Wasserstoffatom seinen Platz vertauscht unter Bildung eines im aromatischen Kern substituirten Bromderivates. Die beiden übrigen Bromatome reagiren mit Wasser genau ebenso wie mit Natronlauge resp. schwefliger Säure unter Substitution durch ein Sauerstoffatom. Die Reaction verläuft also nach folgendem Schema:



480. A. Hantzsch und E. Voegelen: Zur Kenntniss der sogenannten Isoamide und der echten Säureamide.

(Eingegangen am 25. Juli 1901.)

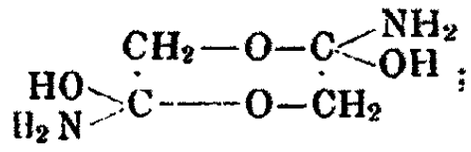
Die von Eschweiler[1]) entdeckte Isomerie der Verbindungen von der Formel $R.CONH_2$ ist in mehr als einer Beziehung merkwürdig. Danach existiren bekanntlich ausser den echten Säureamiden von der Formel $R.CONH_2$ bisweilen Verbindungen von gleicher Zusammensetzung und angeblich gleichem Molekulargewicht, die infolge dessen als Isoamide oder Imidohydrine $R.C{<}^{NH}_{OH}$ aufgefasst worden sind, deren Alkylderivate als Imidoäther $R.C{<}^{NH}_{OC_2H_5}$ längst bekannt sind. Diese Imidohydrine entstehen auch neben den echten Amiden aus den Imidoäthern. Merkwürdig ist nun vor allem — und dies hat bei uns Zweifel an der wirklichen einfachen Structurisomerie dieser Körperklasse erweckt und Anstoss zu dieser Arbeit gegeben —, dass diese beiden Isomeriepaare, die doch ähnlich wie Ketone und Enole, oder wie Nitro- und Isonitro-Körper als realisirte Tautomere sehr

[1]) Diese Berichte 30, 1003 [1897].

leicht in einander überführbar sein und innige genetische Beziehungen zu einander aufweisen sollten, vollkommen gesonderte Individuen darstellen, die weder von Eschweiler noch von uns direct in einander übergeführt werden konnten. So sind namentlich die Imidohydrine, die doch als die labilen Formen aufzufassen wären, in wässriger Lösung fast ebenso beständig, wie die echten Säureamide und lassen sich weder durch Kochen mit Wasser, noch durch Säuren oder Alkalien in Letztere umwandeln. Sie sind ferner gegenüber den Säureamiden befähigt, sowohl mit Basen als auch mit Säuren ziemlich beständige Salze zu bilden. Gegen die Imidohydrin-Form sprach endlich auch folgender Umstand: Für die Salze aus den echten Carbonsäure- und Sulfonsäure-Amiden sind nicht nur mit Rücksicht auf die bekannten Analogien, sondern auch wegen der für die Salze aus Bromamiden R.CO.NHBr demnächst zu beweisenden Formel R.C(OMe):NBr die entsprechenden Formeln R.C(OMe):NH und R.SO(OMe):NH anzunehmen. Dann sollten aber diese Salze Imidohydrinderivate sein und mit Säuren die Imidohydrine liefern — was ebenfalls nicht eintritt.

Für die Auffassung Eschweiler's der Isoamide als Imidohydrine $R.C\begin{matrix}NH\\<\\OH\end{matrix}$ sprach vor allem ihre Entstehung aus den Imidoäthern $R.C\begin{matrix}NH\\<\\OC_2H_5\end{matrix}$, welche eine andere Formel auszuschliessen schien, zumal wenn man an der Formel $R.CONH_2$ für die echten Säureamide festhält — und wenn die sogenannten Imidohydrine wirklich monomolekulare organische Verbindungen wären. Wir haben jedoch bei nochmaliger Untersuchung dieser eigenartigen Isomerieverhältnisse zwei für die Natur der sogenannten Imidohydrine sehr wichtige Thatsachen gefunden, durch welche die obige Auffassung wesentlich zu modificiren ist.

1) Die sogenannten Isoamide sind nicht monomolekular, sondern dimolekular. Die gegentheiligen Angaben Eschweiler's, bezw. seiner Mitarbeiter Steiner und Plinke beruhen auf unrichtigen Molekulargewichtsbestimmungen, die zum Theil wohl durch die Schwerlöslichkeit der sogenannten Isoamide in Alkohol und ihre partielle Zersetzung veranlasst worden sein dürften — wenigstens in alkoholischer Lösung. Die dimolekularen Verbindungen könnten deshalb vielleicht eine glykolidartige Structur besitzen, etwa im Sinne der Formel



allein auch diese Annahme wird durch die zweite Beobachtung ausgeschlossen:

2) Die sogenannten Isoamide sind, im Gegensatz zu den echten Säureamiden, nicht etwa Nichtleiter, sondern sie sind in wässriger Lösung Elektrolyte vom Verhalten echter Salze. Diese Thatsache erklärt somit, dass die Molekulargewichtsbestimmungen der Schüler Eschweiler's in Wasser zwar richtig sind, aber doch in Folge der durch Leitfähigkeit nachgewiesenen Ionenspaltung ebenfalls zur Annahme undissociirter, doppelt so grosser Moleküle für die festen Stoffe führen müssen.

Die sogenannten Imidohydrine sind also bimolekulare Salze von der Formel $(R.CONH_2)_2$. Ihre Structurformel ist aus der einfachen Imidohydrinformel $R.C\begin{matrix}<^{NH}\\<_{OH}\end{matrix}$ wohl nur so abzuleiten, dass ein Molekül dieser auch als Imidocarbonsäuren aufzufassenden Verbindungen durch Abgabe des Hydroxylwasserstoffs zum Anion wird, während das zweite Molekül durch Aufnahme dieses Wasserstoffatoms ein basisches, dem Ammonium ähnliches Kation erzeugt, wonach man folgende einfachste Formel für die festen sogenannten Imidohydrine erhält:

$$2\left(R.C\begin{matrix}<^{NH}\\<_{OH}\end{matrix}\right) = R.C\begin{matrix}<^{NH}_{O\text{---}NH_2}\end{matrix}\begin{matrix}>^{HO}\\>\end{matrix}C.R.$$

In wässriger Lösung sind also nicht die freien Imidohydrine enthalten, sondern die Ionen

$$\left(R.C\begin{matrix}<^{NH}\\<_{O}\end{matrix}\right) \quad \text{und} \quad \left(\begin{matrix}^{HO}_{NH_2}\end{matrix}>C.R\right),$$

sodass gar keine eigentliche Isomerie mit den monomolekularen echten Säureamiden $R.CONH_2$ besteht. Danach verliert diese Isomerie wesentlich von ihrem eigenartigen Charakter. Säureamide und Isoamide sind nicht isomer, sondern polymer und verhalten sich deshalb abweichend von echten Tautomeren, deren beide Formen bekanntlich gleich grosses Molekulargewicht besitzen. Auch erklärt sich nunmehr die anscheinend merkwürdige, schon von Eschweiler aufgefundene, leichte Zersetzlichkeit, der gegen Säuren ziemlich beständigen sogenannten Imidohydrine durch gewisse Salze:

Glykolimidohydrin wird beispielsweise mit Calciumchlorid, wenn die Lösung so concentrirt ist, dass sie Calciumglykolat ausscheiden kann, zuerst partiell etwa so reagiren:

$$CH_2(OH).C\begin{matrix}<^{NH}_{O\text{---}NH_2}\end{matrix}\begin{matrix}>^{HO}\\>\end{matrix}C.CH_2.OH + ca\,Cl =$$

$$CH_2(OH).C\begin{matrix}<^{NH,\ HCl}\\<_{OH}\end{matrix} + CH_2(OH).C\begin{matrix}<^{NH}\\<_{O\,ca}\end{matrix},$$

wonach zuerst imidoglykolsaures Salz gebildet würde. Dieses wird, vielleicht theilweise veranlasst durch die Schwerlöslichkeit des Calciumglykolats, in letzteres Salz und Ammoniak zerfallen; das Ammoniak

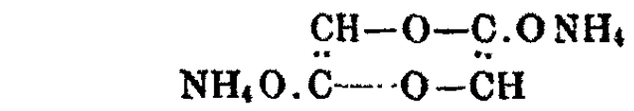
wird aus dem salzsauren Salz des Imidohydrins wieder freies Imidohydrin bilden und so den Process schliesslich zu Ende führen. Es mag übrigens nochmals hervorgehoben werden, dass diese Spaltung nach unseren Versuchen nicht etwa durch alle Salze, also z. B. nicht durch Natriumchlorid, erfolgt, sondern nur durch solche, deren Metallionen mit der zu bildenden Säure schwer lösliche Salze erzeugen. So wird Glykolimidohydrin durch Calciumchlorid, Lactimidohydrin durch Zinksalze gespalten; im ersteren Fall, weil Calciumglykolat, im letzteren Fall, weil Zinklactat schwer löslich ist. Danach wird wahrscheinlich die Spaltung in Ammoniak und carbonsaures Salz nicht bei den dissociirten, sondern nur bei den undissociirten Molekülen $R.C\begin{matrix}=NH\\<OMe\end{matrix}$ erfolgen.

Diese Reaction stellt also jetzt, wenigstens primär, eine Umsetzung zweier Salze in wässriger Lösung dar, während es gerade nach der Dissociationstheorie vorher völlig unverständlich blieb, dass die an sich gegen Wasser und Säuren recht beständigen Imidohydrine sich viel leichter durch Salze zersetzen sollten. Leichter verständlich wird jetzt auch die oben erwähnte Salzbildung mit Säuren. Die relativ beständigen Chlorhydrate müssen natürlich die Formel $R.C\begin{matrix}=NH_2.Cl\\<OH\end{matrix}$ besitzen, sind also am einfachsten von den durch Salzsäure *zurückgebildeten wirklichen Imidohydrinen* abzuleiten. Uebrigens ist diese Reaction in wässriger Lösung, wie durch Leitfähigkeitsbestimmungen nachgewiesen werden konnte, nur unvollständig.

Aehnlich ist natürlich die umgekehrte Salzbildung mit Basen zu erklären, die ebenfalls in wässriger Lösung, z. B. durch Natron nur unvollständig ist und rasch zu glykolsaurem Salz führt. Begreiflich ist auch, dass die festen Isoamide als Salze gegen Acetylchlorid ziemlich unempfindlich sind, während sich hierbei Glykolamid leicht acetylirt.

Auffallend bleibt freilich auch jetzt noch Verschiedenes; so z. B. dass die Silbersalze, wenn sie wirklich die von Eschweiler angenommene Formel $R.C\begin{matrix}=NH\\<O\,Ag\end{matrix}$ besitzen, durch Alkyljodid nicht in Imidoäther übergehen, während doch Benzamidsilber hierbei Benzimidoäther bildet; ferner, dass Imidohydrinsalze viel weniger leicht Ammoniak abspalten als die Imidoäther; endlich, dass diese Isomerie mit Sicherheit bisher nur bei Derivaten der *α*-Oxysäuren nachgewiesen worden ist. Auffallend ist es auch, dass die Imidoäther sehr zersetzlich, die freien Imidohydrine relativ beständig sind, wie überhaupt, dass die Imidoäther leicht in Säureamide resp. Ammoniumchlorid und Glykolat übergehen, während die Imidohydrine sich nie direct zu den isomeren Säureamiden umwandeln lassen. Wir ver-

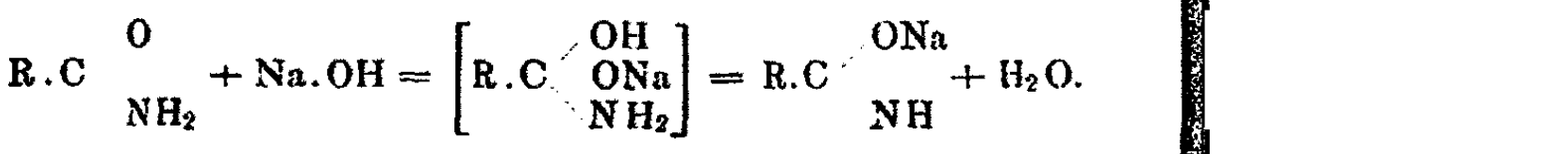
mutheten deshalb anfangs auch, dass das bimolekulare Glykolimidohydrin der Formel



entsprechen, also das Ammoniumsalz der Enolform des Glykolids sein könnte. Doch konnten wir aus Glykolid und Ammoniak bezw. Ammoniumchlorid keine Spur des Imidohydrins erhalten. Auch ist die obige Formel schon deshalb ausgeschlossen, weil das Imidohydrin demnach ein Ammoniumsalz wäre und deshalb die Ammoniumreactionen (Ammoniakgeruch durch Kali schon in der Kälte; Reaction mit Nessler's Reagens) zeigen sollte, was nicht der Fall ist.

Endlich lag die Vermuthung nahe, da bisher sogenannte Imidohydrine nur aus Imidoäthern von der Formel $R.CH(OH).C\overset{NH}{<}_{OC.H_5}$ beschrieben sind, dass das Vorhandensein eines alkoholischen Hydroxyls in Nachbarstellung zur Imidohydringruppe für das Zustandekommen der Isomerie wesentlich sei, und dass daher, ausser den vorigen einfachsten Structurformeln, noch andere in Betracht kämen. Indess soll diese Möglichkeit nicht weiter verfolgt werden, zumal die danach construirbaren Formeln keine Vorzüge vor den obigen darbieten. Jedenfalls ist die Discussion hierüber solange zurückzustellen, bis es entschieden ist, welche Bewandtniss es mit dem Isoacetamid und dem Isobenzamid hat, die in einer Patentschrift Eschweiler's zwar erwähnt, aber nicht beschrieben werden [1]).

Zahlreiche Versuche, solche sogen. Imidohydrine anderer Säuren auch auf anderem Wege, namentlich durch Umlagerung echter Säureamide darzustellen, waren bisher erfolglos, obgleich demnächst nachgewiesen werden wird, dass bei der Bildung von Alkalisalzen aus Säureamiden das Metall an Sauerstoff tritt, dass also die Alkalisalze von Säureamiden thatsächlich Salze von Isoamiden sind.



Trotzdem wurden aus den Salzen der verschiedensten Carbonsäureamide und auch Sulfonsäureamide stets nur die ursprünglichen Amide regenerirt. Auch aus den von Cohen und Archdeacon [2]) dargestellten Additionsproducten der Amide mit Natriumäthylat erhielt man nur echtes Amid zurück — ebenso aus den Silbersalzen der Säureamide

---

[1]) Hr. Eschweiler, dem diese Arbeit vorher zur Kenntniss übermittelt wurde, hat auf unsere Anfrage hin ebenfalls keine nähere Auskunft über diese Isoamide geben können, da die früheren Beobachtungen von ihm nicht weiter verfolgt worden seien.

[2]) Journ. chem. Soc. 1896, 94.

durch Chlor- oder Cyan-Wasserstoff und Schwefelwasserstoff, selbst unter 0° und bei Ausschluss von Wasser.

Nach alledem können wir die obige Structurformel für die bimolekularen salzartigen Imidohydrine, $R.C\begin{matrix}=NH & HO\\ O- & -NH_2=\end{matrix}C.R$ nur als wahrscheinlichste, nicht als einzig mögliche hinstellen. Denn es ist zuzugeben, und von uns selbst hervorgehoben, dass verschiedene Thatsachen, namentlich der Mangel einer directen Beziehung zu den echten Säureamiden, $R.CO.NH_2$, der hiernach eigentlich auch zu erwarten wäre, sowie die erhebliche Verschiedenheit von den Imidoäthern, $R.C(OCH_3):NH$, durch diese Formel doch nicht ohne Weiteres zum Ausdrucke gelangen. Durch irgend eine andere Formel geschieht dies freilich noch viel weniger.

Ueber echte Säureamide und Säureimide.

Die genauere Untersuchung der sogen. Imidohydrine, namentlich hinsichtlich ihrer Salzbildung in wässriger Lösung, veranlasste zu einem vergleichenden Studium der Salzbildung echter Säureamide, im Besonderen ihres elektrochemischen Verhaltens als Säuren (bezw. Pseudosäuren) gegenüber Alkalien. Hierbei konnten die inzwischen publicirten Arbeiten von Duden und Anderen zwar weiter fortgeführt, aber nicht wesentlich überholt werden. So sind, z. Th. bereits von Dr. M. Buchner, folgende Amide und Imide in dieser Hinsicht untersucht worden:

Acetamid,
Benzamid,
Thiobenzamid,
Glykolamid,
Trichloracetamid,
Benzolfsulfamid,
Nitrobenzolsulfamide,
Dinitrobenzolsulfamid,
Tribrombenzolsulfamid,
Benzoylbenzolsulfamid,
Dibenzolsulfonhydrazin,
Diacetamid,
Phtalimid,
Saccharin,
o- und *p*-Sulfaminbenzoësäure.

Festgestellt wurde zunächst, dass sämmtliche Carbonsäureamide, $R.CO.NH_2$ und Sulfonsäureamide, $R.SO_2.NH_2$, auch solche mit stark negativen Gruppen, wie Tribrombenzolsulfamid und die Nitrobenzolsulfamide, völlig neutral reagiren und (nahezu) Nichtelektrolyte sind.

Der Umfang der Salzbildung wurde annähernd aus der Erniedrigung der molekularen Leitfähigkeit der Natronlauge durch das in ihr aufgelöste Säureamid und aus dem Einfluss der Verdünnung auf die Leitfähigkeit geschätzt. Hiernach sind alle Carbonsäureamide, auch z. B. Benzamid, das bekanntlich mit Natriumalkoholat ein Additionsproduct bildet, in wässriger Lösung überhaupt nur minimal salzbil-

dend, da die Leitfähigkeit der Natronlauge durch diese Anide nur um wenige Einheiten abnimmt.

Von Sulfonsäureamiden dagegen existiren die längst bekannten festen Natriumsalze auch in wässriger Lösung, obgleich sie stets mehr oder weniger hydrolytisch gespalten sind. Die Hydrolyse ist selbst bei dem Natriumsalz von Tribrombenzolsulfamid und Dinitrobenzolsulfamid noch sehr weitgehend; nur bei nochmaliger Einführung eines Säureradicals, also bei diacylirten Amiden, ändern sich diese Eigenschaften; wenigstens ist das Benzoylbenzolsulfonamid, $C_6H_5.SO_2.NH.CO.C_6H_5$, von ganz schwach saurer Reaction und bildet annähernd neutral reagirende Salze. Säureimide, wie Phtalsäureimid, sind dagegen gegen Natronlauge sehr empfindlich und werden sehr schnell in Natriumsalze von Amidosäuren aufgespalten. Doch ist das Saccharin nicht nur an sich eine sehr starke und sehr beständige Säure (K = 0.387), die auch sehr stabile Neutralsalze liefert, sondern es ist sogar noch etwas stärker als die von ihm abgeleitete offene *o*-Sulfaminbenzoësäure (K = 0.206) und viel stärker als die isomere *p*-Sulfaminbenzoësäure (K = 0.025). Wahrscheinlich wird das Saccharin mindestens in dissociirtem Zustande, die Saccharinalkalisalze aber jedenfalls der hydroxylhaltigen Formel entsprechen:

$$C_6H_4\begin{cases}SO(OH)\\CO\end{cases}\!\!>N \qquad\qquad C_6H_4\begin{cases}SO(OMe)\\CO\end{cases}\!\!>N.$$

Versuche, durch Alkylirung von Sulfamidsilbersalzen mit Jodalkylen Sauerstoffäther von der Form $R.SO\begin{cases}NH\\OR\end{cases}$, analog der Bildung von Benzimidoäthern aus Benzamidsilber, zu erhalten, waren trotz aller Variationen der Versuchsbedingungen erfolglos. Es bildeten sich stets nur die Stickstoffäther, d. h. die bereits bekannten, alkylirten Sulfamide, $R.SO_2.NH.R$; auch Saccharin verhielt sich hierbei den echten Sulfamiden analog.

Endlich wurde als Gegenstück zum Verhalten der Säureamide zu Natronlauge auch noch das Verhalten verschiedener Säureamide gegen starke Säuren in wässriger Lösung, also ihre Function als Basen, durch Leitfähigkeitsbestimmungen untersucht, nämlich durch Bestimmung des Leitfähigkeitsrückganges, den ein Mol. Salzsäure durch Zusatz von einem Mol. Säureamid erfährt. Dieser Rückgang ist nicht nur bei Anwendung von Acetamid und Glykolamid, sondern auch von Harnstoff und alkylirten Harnstoffen, wie Tetramethylharnstoff, ferner auch von Dimethylacetamid sehr gering und betrug höchstens 11 — 12 Einheiten. Man kann hieraus wohl schliessen, dass sich in der salzsauren Lösung die ursprünglichen echten Säureamide, $R.CO.NH_2$ bezw. in sehr geringer Menge ihre salzsauren Salze, $R.C\begin{cases}NH_2, HCl\\O\end{cases}$, also nicht etwa die zu Isoamiden $R.C(:NH).OH$ umgelagerten Formen befinden; erstens deshalb, weil

sogen. Isoglykolamid und somit wohl alle Isoamide soweit sie existiren, viel stärkere Basen sind, und zweitens, deshalb, weil sich Säureamide wie Dimethylacetamid, $CH_3.CO.N(CH_3)_2$ und Tetramethylharnstoff, $CO<^{N(CH_3)_2}_{N(CH_3)_2}$, die sich gar nicht in eine Isoform umstellen lassen, genau so wie die übrigen Säureamide verhalten.

Durch diese Versuche wird indirect die alte Formel für die echten Säureamide $R.CO.NH_2$, bestätigt. Die Vermuthung von Auwers[1]), dass das abnorm hohe Molekulargewicht gewisser Säureamide auf die Imidoformel hindeute, hat wenig Wahrscheinlichkeit für sich, denn — wie schon von Eschweiler und von uns in dieser Arbeit dargethan worden ist —, haben diese sogenannten Imidohydrine bezw. deren bimolekulare Formen ganz andere Eigenschaften als die betreffenden Amide, denen Auwers die Imidoformel zuertheilen will. Die Unhaltbarkeit dieser letzteren Auffassung wird übrigens demnächst auf anderen Wegen noch schärfer dargethan werden.

Experimenteller Theil.

Die oben mitgetheilten Versuchsergebnisse über Imidohydrine wurden ausschliesslich am Glykolimidohydrin gewonnen. Die Darstellung von Glykolimidohydrin nach Eschweiler haben wir trotz ihrer Umständlichkeit und geringen Ausbeute nicht wesentlich verbessern können. Es wurden sogar die von Eschweiler angegebenen Ausbeuten nicht erreicht. Formaldehyd und 99—100-procentige Blausäure wurden längere Zeit stehen gelassen oder, um den Process zu beschleunigen, in einem mit Rückflusskühler versehenen Gefässe, welches oben durch eine Quecksilbersäule verschlossen ist, längere Zeit erwärmt. Die Vereinigung zum Glykolsäurenitril war schon nach einigen Tagen ziemlich vollständig. Das durch Ausäthern gewonnene Nitril wurde nach den Angaben von Eschweiler nach dem Pinner'schen Verfahren durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die mit der berechneten Menge Alkohol versetzte, absolut-ätherische Lösung des Nitrils in salzsauren Glykolimidoäther verwandelt, der wegen allmählicher Selbstzersetzung (Bildung von Ammoniumchlorid resp. Glykolamid) nicht zu lange aufzubewahren ist. Derselbe wird durch portionenweises Eintragen in frisch gefälltes, mit Eiswasser angerührtes Silberoxyd verseift. Letzteres ist nur in geringem Ueberschusse anzuwenden, da sonst das entstandene Hydrin als Silbersalz nachweislich in den Niederschlag geht, und so die ohnedies geringe Ausbeute, welche auch von der Kühlung abhängig ist, beeinträchtigt.

[1]) Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 689; 18, 595; 21, 337; 23, 449.

Das *sogenannte* Imidohydrin wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt und zeigte anfangs den Schmp. 160—161°, gemäss der Angabe Eschweiler's, der sich bei weiterem Umkrystallisiren auf 162—163° erhöhte.

Wir geben zunächst unsere Molekulargewichtsbestimmungen in alkoholischer Lösung.

Diese Bestimmungen sind mit grösster Sorgfalt ausgeführt worden, schon deshalb, weil Eschweiler im Gegensatz zu unseren Beobachtungen aus den von seinen Mitarbeitern Steiner und Plinke ausgeführten (von ihm nach Privatmittheilung allerdings nicht controllirten) Versuchen nur ein halb so grosses Molekulargewicht berechnet hat. Wir haben zunächst festgestellt, dass die Substanz sich bei längerem Sieden in alkoholischer Lösung langsam zersetzt, da nach dem Auskrystallisiren der Hauptmenge des Imidohydrins der Abdampfungsrückstand stets erheblich niedriger schmolz. Ferner zeigte das Thermometer bei 1—2-stündigem Kochen immer gewisse kleine Schwankungen, was bei der geringen Löslichkeit der Substanz in das Gewicht fiel. Aus diesem Grunde wurden die höchsten und die niedersten Werthe ausgerechnet, um die Resultate nicht einseitig darzustellen. Dennoch geht aus allen Versuchen mit Sicherheit hervor, dass das sogenannte Imidohydrin in Alkohol bimolekular ist.

1. 0.1136 g Sbst., gelöst in 15.00 g Aethylalkohol: Siedepunktserhöhung 0.054—0.062°, Mol.-Gew. 161—141 (Mittel 151).

2. 0.02945 g Sbst., gelöst in 10.060 g Alkohol: Siedepunktserhöhung 0.022—0.024°, Mol.-Gew. 154.0—141.1 (Mittel 147.6).

3. 0.2124 g Sbst., gelöst in 13.670 g Alkohol: Siedepunktserhöhung 0.118—0.122°, Mol.-Gew. 151.5—146.6 (Mittel 149.0).

4. 0.1552 g Sbst., gelöst in 12.606 g Alkohol: Siedepunktserhöhung 0.100°, Mol.-Gew. 142.

$C_2H_5O_2N$. Mol.-Gew. ber. 75.1.
$C_4H_{10}O_4N_2$. » » 150.2. Gef. im Mittel 151, 147.6, 149, 142.

Das Molekulargewicht von echtem Glykolamid wurde als Gegenprobe bestimmt und als einfach gefunden:

0.1147 g Sbst., gelöst in 15.00 g Alkohol: Siedepunktserhöhung 0.110° Mol.-Gew. berechnet 75.1, gefunden 79.6.

Das Molekulargewicht des sogenannten Glykolimidohydrins ist also jedenfalls 150 und nicht 75. Dass Eschweiler durch die in der Dissertation von Steiner[1]) angeführten Bestimmungen auch in alkoholischer Lösung zu dem halb so grossen Werth geführt worden ist, dürfte wenigstens zum Theil durch den Wassergehalt seines Alkohols und die hierdurch gesteigerte Zersetzlichkeit der Substanz in siedendem Alkohol erklärt werden können. Auch wir fanden, gemäss den

[1]) Inaugural-Dissertation, Erlangen 1897.

obigen Bestimmungen, dass der Siedepunkt sich bei wiederholten Bestimmungen langsam erhöhte, was einem langsamem Sinken des Molekulargewichts, allerdings nur um 5—10 Einheiten, entspricht. Doch sei daran erinnert, dass der Siedepunkt des reinen Alkohols auch allmählich steigt — wohl in Folge von Wasseranziehung. Auffällig ist freilich, dass nicht nur bei Glykolimidohydrin, sondern auch bei Lactimidohydrin derselbe Irrthum von zwei verschiedenen Beobachtern begangen wurde, da auch nach H. Plinke[1]) Lactimidohydrin monomolekular sein soll.

Andere organische Lösungsmittel nahmen noch weniger Imidohydrin auf als Alkohol, oder sie wirkten wie Eisessig, noch stärker zersetzend, sodass sie sich nicht zur Molekulargewichtsbestimmung eigneten. Die kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in wässriger Lösung von Eschweiler bezw. seinen Mitarbeitern sind jedenfalls richtig; dass aber hier die Substanz wie ein Normalsalz in wässriger Lösung dissociirt ist, und dass das halb so grosse Molekulargewicht durch weitgehende Ionisation in der wässrigen Lösung zu erklären ist, zeigt die

Leitfähigkeit des sogen. Glykolimidohydrins.

Diese Versuche wurden zuerst vor Kenntniss des wahren Molekulargewichts angestellt und deshalb natürlich zuerst aus der specifischen Leitfähigkeit auf das Molekulargewicht 75 bezogen. So erhielt man Zahlen, deren absolute Werthe ebenso wie ihre Veränderlichkeit mit der Verdünnung weder mit denen eines Salzes, noch irgend eines anderen Elektrolyten vergleichbar sind; es ergab sich z. B. bei 25°:

$\mu_{32} = 34.1$ $\mu_{1024} = 39.8$

$\mu_{32} = 33.7$ — —

also $\Delta^{1024-32} = 5.7-6.0$

Erst diese anscheinende Abnormität erregte den Verdacht, ob das einfache Molekulargewicht auch wirklich das richtige sei und veranlasste die obigen Molekulargewichtsbestimmungen. Bezieht man nunmehr die specifische Leitfähigkeit auf das Molekulargewicht 150, so verschwindet jede Abnormität und tritt die Salznatur unverkennbar zu Tage; denn alsdann giebt die obige Versuchsreihe folgende Zahlen:

v	64	128	256	512	1024	2048
μ	67.30	69.65	71.60	73.50	76.50	79.50

$\Delta^{2048-64} = 12.2.$

Diese Leitfähigkeitswerthe sind von der Grössenordnung der Salze; denn es ergiebt bekanntlich Natriumacetat bei v_{64}: $\mu = 77.6$; Natriumbutyrat $\mu = 69.8$; Natriumglykolat $\mu = 76.4$.

Dass das Salz $CH_2(OH).C\begin{matrix}<NH \\ <O\end{matrix}\begin{matrix}HO \\ NH_2>\end{matrix}C.CH_2.OH$ etwas weniger gut leitet, ist begreiflich, da das ziemlich complicirte organische

[1]) Inaugural-Dissertation, Jena 1898.

Kation eine geringere Wanderungsgeschwindigkeit besitzen wird als Natrium. Die Leitfähigkeit nimmt mit der Verdünnung eben so langsam zu wie bei echten Salzen, die Werthe wachsen bei Verdoppelung der Verdünnung um 2—3 Einheiten und streben einem Grenzwerthe zu. Die Leitfähigkeit dieser Lösung bleibt bei gewöhnlicher Temperatur fast unverändert, das Imidohydrinsalz zersetzt sich also unter diesen Bedingungen nicht merklich.

Glykolamid ist jedenfalls ein Nichtelektrolyt, ebenso wie Acetamid.

Verhalten von sogen. Glykolimidohydrin und von Glykolamid gegen Natron. Wie schon Steiner und Plinke beobachteten, zersetzen sich die Imidohydrine mit Alkalien und mit Alkalicarbonaten langsam, was wir dadurch auch für das Glykolamid bestätigen konnten, dass sowohl Glykolimidohydrin als auch Glykolamid mit concentrirter Natronlauge die üblichen Ammoniakreactionen erst allmählich gaben. Die wässrige Lösung des Imidohydrins giebt mit Nessler's Reagens zuerst keinen braunen Niederschlag, sondern nur einen gelblichen, der jedenfalls von einem Quecksilbersalz des Imidohydrins herrührt. Fügt man dagegen zu einer Imidohydrinlösung erst Natronlauge und erwärmt ein wenig, so erhält man mit Nessler's Reagens sofort eine starke Reaction auf Ammoniak. Quantitativ und zeitlich wurde der Vorgang durch den Rückgang der Leitfähigkeit einer Lösung von Glykolimidohydrin und Natron verfolgt.

Hierbei wurde der Einfachheit halber und wegen des bequemeren Vergleiches mit dem monomolekularen Glykolamid das bimolekulare Imidohydrin mit dem halben Werthe des Molekulargewichts eingesetzt:

½ Mol. Glykolimidohydrin + 1 Mol. NaOH bei v_{32} und 25°:

Zeit				μ
		5	Min.	148.2
		10	»	146.0
		20	»	141.9
		30	»	139.1
1	Stunde	20	»	134.0
10	»	25	»	113.1
43	»	0	»	94.4
92	»	0	»	84.8
114	»	0	»	84.0

Hieraus ergiebt sich Folgendes: erstens findet, dem allmählichen Rückgang entsprechend, eine sehr langsame Verseifung zu Glykolat unter Freiwerden von Ammoniak statt:

$$CH_2(OH).C\begin{matrix}<^{NH}_{O-}\\ >^{HO}_{NH_2}\end{matrix}C.CH_2.OH + 2Na.OH$$
$$= 2CH_2.OH.COONa + 2NH_3.$$

Der beinahe constante Endwerth von 84 Einheiten entspricht, abgesehen von unvermeidlichen Fehlern, genügend der Leitfähigkeit von Glykolat und Ammoniak, die sich bei dieser Verdünnung zu 74.5 + 6.53 = 81.0 berechnet.

Ferner ist der Anfangswerth 148.2 bereits um 97 Einheiten tiefer, als der additive Werth von 1 Mol. Natronlauge (211.4) + ½ Mol. bimolekulares Imidohydrin (33.7) = 245.1. Hieraus ergiebt sich, was auch der Verlauf einer aus den oben angegebenen Zahlen construirten Curve erkennen lässt, dass der plötzliche Sprung von 245.1 auf 148.2 durch den Zusatz des Natrons nicht von einer Verseifung herrühren kann, sondern jedenfalls durch eine partielle Salzbildung mit Natron zu Stande kommt, worauf erst die Verseifung im Sinne obiger Gleichung langsam verläuft. Dies wurde auch dadurch constatirt, dass, als 10 ccm einer halbmolekularen Imidohydrinlösung von v_{32} erst mit 10 ccm Natronlauge von v_{32} und dann sofort mit 10 ccm Salzsäure von v_{32} versetzt wurden, nach Herstellung der Verdünnung v_{128} durch Wasserzusatz die Leitfähigkeit dieser Lösung zu $\mu_{128} = 149.0$ gefunden wurde. Die Leitfähigkeit einer entsprechend aus Natron und Salzsäure hergestellten Lösung betrug $\mu_{128} = 114.1$, woraus man durch Addition der Leitfähigkeit von ½ Mol. Glykolimidohydrin $\mu_{128} = 35.7$ den Werth 149.8 erhält, der mit dem oben gefundenen genügend übereinstimmt. Wäre schon durch den blossen Zusatz des Natrons das Imidohydrin entsprechend der ursprünglichen grossen Leitfähigkeitsabnahme zerstört worden, so hätte durch Neutralisation mit Salzsäure nicht wieder der ursprüngliche Werth erhalten werden können.

Das bimolekulare Imidohydrin muss also durch Natronlauge zuerst partiell in imidoglykolsaures Salz $CH_2(OH).C\begin{matrix}NH\\ONa\end{matrix}$ übergeführt worden sein, welch' letzteres erst langsam in Ammoniak und Glykolat gespalten wird.

Erheblich anders ist das Bild des Leitfähigkeitsverlaufes von

1 Mol. Glykolamid + 1 Mol. NaOH bei v_{32} und 25°.

Zeit				μ
		25	Min.	190.7
		35	»	188.0
		45	»	187.0
		65	»	186.0
3	Stunden	05	»	174.1
6	»	30	»	155.1
23	»	0	»	134.4

Wie man sieht, ist Glykolamid an sich kaum salzbildend. Denn wenn man aus den Zeiten und den Leitfähigkeitsrückgängen eine Curve construirt und dieselbe rückwärts auf die Zeit $t = 0$ extrapolirt, so würde man erhalten $\mu =$ ca. 200, also fast dieselbe geringe Verminderung der Leitfähigkeit der Natronlauge antreffen, die nach später folgenden Versuchen bei Anwendung von Acetamid ungefähr 10 Einheiten beträgt; ferner verseift sich Glykolamid viel langsamer als Glykolimidohydrin zu Glykolat, denn die Leitfähigkeit nimmt viel langsamer ab und ist selbst nach einem Tage noch sehr weit von der des Glykolats (81.03) entfernt.

Verhalten von sogen. Glykolimidohydrin und Glykolamid gegen Salzsäure.

Die Angabe Plinke's[1]. dass das sogen. Glykolimidohydrin mit Salzsäure neutrale Salze, $CH_2(OH).C\begin{matrix}NH_2.Cl\\OH\end{matrix}$, bildet, kann in sofern zu Missverständnissen führen, als diese Salze, wie schon aus Plinke's Versuchen hervorgeht, nicht neutral reagiren, da das neutral reagirende Glykolimidohydrin schon nach Zusatz von etwa $^1/_2$ Mol. Salzsäure gegen Methylorange anfängt sauer zu reagiren; dass die Salzbildung mit Salzsäure in wässriger Lösung nur partiell ist, zeigt noch schärfer die Leitfähigkeit von

1 Mol. bimol. Imidohydrin + 2 Mol. HCl bei 25°; bei v_{64} betrug sie $\mu = 232{,}6$.

Die Leitfähigkeit der Salzsäure geht also von 370 auf 232,6 zurück, was zwar erhebliche, aber doch nur theilweise Salzbildung bedeutet. Dieser Werth blieb auch während dreier Tage fast constant: das salzsaure Salz wird also nicht wie das Natriumsalz zu Glykolsäure und Ammoniak verseift, wie es sich ja auch nach Eschweiler durch Abdampfen auf dem Wasserbade in fester Form erhalten lässt.

Glykolamid verhält sich gegen Salzsäure fast indifferent:

Die Leitfähigkeit von 1 Mol. Glykolamid + 1 Mol. Salzsäure bei 25° betrug bei v_{32}: $\mu = 367.6$. Der Rückgang der Salzsäure beträgt also nur 2.4 Einheiten, die Salzbildung ist somit minimal. Nach dreitägigem Stehen war die Leitfähigkeit auf 342 zurückgegangen, wohl in Folge einer sehr langsamen Verseifung des Glykolamids.

Das Verhalten anderer echter Säureamide gegen Salzsäure in wässriger Lösung ist dem des Glykolamids ganz analog; nach den folgenden Versuchen ist der Leitfähigkeitsrückgang, also die Salzbildung, stets äusserst gering.

[1] Inaugural-Dissertation, Jena, p. 19.

1 Mol. Säureamid + 1 Mol. Salzsäure bei v_{32} und 25°:

Acetamid + Salzsäure . .	$\mu = 365.8$	HCl:	$\mu = 370$	Rückgang:	4.2
Dimethylacetamid	$\mu = 359.0$	»	$\mu = 366$	»	7.0
Harnstoff	$\mu_1 = 355.0$	»	$\mu = 366$	»	11.0
	$\mu_2 = 361.6$	»	$\mu = 372.8$	»	11.2
Methylharnstoff	$\mu_1 = 360$	»	$\mu = 372.8$	»	12.8
	$\mu_2 = 361.5$	»	$\mu = 372.8$	»	11.3
Tetramethylharnstoff . . .	$\mu = 371.2$	»	$\mu = 370$	»	—
Benzolsulfamid	$\mu = 370.3$	»	$\mu = 372.8$	»	2.5

Weitere Unterschiede zwischen Glykolamid und bimolekularem Glykolimidohydrin sind folgende:

Glykolamid und Essigsäureanhydrid geben bei gelindem Erwärmen und nachherigem Verdunsten des unveränderten Essigsäureanhydrids ein krystallinisches Acetat vom Schmp. 92° und schwach saurer Reaction, das sich mit concentrirter Schwefelsäure unter Entwickelung von Essigsäuredämpfen zersetzt. Durch Abdampfen der rein wässrigen Lösung, rascher noch nach Zusatz von Salzsäure, zersetzt sich die Substanz, wie das Sinken des Schmelzpunkts zeigte. Der Körper ist auch zufolge der Analyse ein acetylirtes Glykolamid: $C_2H_4NO_2.COCH_3$:

$C_4H_7NO_3$. Ber. C 41.03, H 5.98.
Gef. » 41.58, 41.12, » 5.63, 6.09.

Von den beiden möglichen Formeln

$$\begin{matrix} CH_2.OH \\ CO.NH.CO.CH_3 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_2.O.CO.CH_3 \\ CO.NH_2 \end{matrix}$$

ist die erste die wahrscheinlichere.

Glykolimidohydrin und Essigsäureanhydrid geben dagegen bei gleicher Behandlung hauptsächlich einen nichtkrystallisirenden Syrup und in geringer Menge einen weissen, amorphen, bei 250° noch nicht schmelzenden Körper. Der Syrup entwickelt beim Erwärmen mit Schwefelsäure Essigsäure.

Von Acetylchlorid wird Glykolamid gelöst, das Imidohydrin bleibt dagegen selbst beim Erwärmen unverändert.

Glykolamid liefert, wie die meisten echten Säureamide, mit Brom in alkalischer Lösung ein am Stickstoff bromirtes Amid in Form einer Doppelverbindung mit Kaliumbromid, das aus Jodkalium Jod frei macht, aber nicht in reinem Zustand erhalten wurde. Bimolekulares Glykolimidohydrin giebt unter gleichen Bedingungen keine fassbare Substanz; man erhält fast reines Bromkalium.

Wird Glykolid mit Ammoniak öfters abgedunstet, so entsteht kein Imidohydrin. Nach den Angaben von Forchard[1]) erhält man

[1]) Annales de chim. et de phys. [6], 3, 221.

aus Glykolid durch Abdampfen mit Ammoniak Glykolamid. Ebenso wenig konnte man durch Erhitzen von Glykolid mit Ammoniumchlorid Glykolimidohydrin oder dessen Chlorhydrat gewinnen.

Verhalten echter Säureamide gegen Natronlauge (grossentheils nach Versuchen von Dr. Max Buchner).

Die zu diesen Versuchen erforderliche, reine, kohlensäurefreie Natronlauge wurde nach Buchner's Angabe folgendermaassen bereitet:

Blankes metallisches Natrium wird in Würfelchen geschnitten und jedes Stück in weithalsigen Kölbchen in ein Gemisch gleicher Volumina Alkohol und Aether, sodann noch zweimal in absoluten Aether getaucht, mit Filtrirpapier rasch abgetrocknet und sodann in die mit Leitfähigkeitswasser gefüllte Flasche geworfen, in welcher die Flüssigkeit durch einen starken Strom reinen Wasserstoffs (durch Natronlauge, Schwefelsäure, Kaliumpermanganat, Pyrogallollösung und Wasser gewaschen), vermittelst eines bis auf den Boden des Gefässes reichenden Einleitungsrohres in lebhafter Bewegung gehalten wird, wodurch das gefährliche Adhäriren des Natriums an den Glaswandungen verhütet wird, oder wenigstens angeklebte Metalltheile rasch wieder losgelöst werden. Nach diesem Verfahren kann man in einer Stunde zwei Liter starker reiner Natronlauge bereiten.

Die Leitfähigkeit dieser Natronlauge betrug bei 25° und v_{64}:

$$\mu_1 = 212.7 \qquad \mu_2 = 212.6$$

Carbonsäureamide + Natron.

Löste man in dieser Natronlauge molekulare Mengen von Säureamiden, so erhielt man bei 25° und v_{64}:

Acetamid + Natron: $\mu = 200.9$,
Benzamid + Natron: $\mu = 198.6$,

welche Zahlen, gleich denen der Natronlauge selbst, mit steigender Verdünnung nur wenig zunahmen und bei noch grösserer Verdünnung wegen des Kohlensäurefehlers sogar wieder zurückgingen. Der Rückgang der Leitfähigkeit des Natrons durch die Säureamide beträgt also nur reichlich 10 Einheiten und kann, so minimal er auch an sich schon ist, nur zum Theil durch Salzbildung bedingt sein; denn zum anderen Theil beruht er einfach auf physikalischer Aenderung des Lösungsmittels durch den zugesetzten Stoff, da die Leitfähigkeit der Natronlauge schon durch Zusatz von einem Mol.-Gew. Pyridin, das doch mit Natronlauge kein Salz bildet, auf 208.5, also um 4 Einheiten, zurückging.

Erheblich grösser ist die Salzbildung zwischen Thiobenzamid und Natron:

Thiobenzamid + Natron bei v_{64} und 25°:

$$\mu_{64} = 155.0 \qquad \mu_{1024} = 167.1,$$

doch tritt hierbei bald Ammoniak und Schwefelwasserstoff auf, sodass die obigen Werthe unsicher sind und nur das eine sicher zeigen, dass Thiobenzamid erheblich saurer als Benzamid ist.

Trichloracetamid + Natron giebt fast momentan sehr kleine Werthe, also sehr starke Salzbildung. Dieselbe rührt jedoch von der totalen Spaltung in trichloressigsaures Natrium und Ammoniak her, da die Zahlen sich fast genau additiv aus den Leitfähigkeitswerthen dieser beiden Componenten berechnen und bei wachsender Verdünnung entsprechend zunehmen:

v	64	128	256	512	1024
μ	75.45	80.45	86.28	93.71	102.10

Auch die chemische Untersuchung ergab dasselbe Resultat.

Sulfonsäureamide + Natron.

Sulfonsäureamide, die bekanntlich feste Alkalisalze geben, sind auch in wässriger Lösung stark salzbildend; die Stärke nimmt erwartungsgemäss bei halogenirten und nitrirten Amiden der Benzolreihe noch mehr zu, wie folgende Versuche zeigen, doch ist die Hydrolyse[1]) stets noch sehr gross.

Benzolsulfamid + Natron bei 25°:

v	64	128	256	512	1024
μ	74.31	81.55	89.95	94.77	103.61

Δ 1024—32 = 29.3

Die drei isomeren Nitrobenzolsulfamide, die Hr. Prof. Limpricht freundlichst zur Verfügung gestellt hatte, ergaben:

o-Nitrobenzolsulfamid + Natron bei 25°:

v	64	128	256	512	1024
μ	63.00	65.90	73.31	77.20	83.80

m-Nitrobenzolsulfamid + Natron bei 25°:

v	64	128	256	512	1024
μ	67.34	70.60	74.90	79.54	86.70

p-Nitrobenzolsulfamid + Natron bei 25°:

v	64	128	256	512	1024
μ	66.61	69.90	74.20	78.50	83.14

Danach ist die Hydrolyse der Natriumsalze in der Orthoreihe am geringsten, in der Metareihe am grössten; Orthonitrobenzolsulfamid ist also als die stärkste und das Metanitrobenzolsulfamid als die schwächste Säure aufzufassen, während das Paraderivat in der Mitte steht.

[1]) Vergl. Duden, diese Berichte 33, 477 [1900]. Marckwald, diese Berichte 32, 3512.

2.4.6-Tribrombenzolsulfamid, aus Tribrombenzol durch Sulfuriren mit rauchender Schwefelsäure und Ueberführen der Säure in das Chlorid und Amid dargestellt, wurde nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zunächst in wenig Natronlauge gerade gelöst, wobei das bei der Reaction stets als Nebenproduct gebildete Tribrombenzol zurückblieb und mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt. Aus dem so gereinigten Tribrombenzolsulfamid erhielten wir durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Fällen mit concentrirter Natronlauge das noch nicht dargestellte

Natriumsalz des Tribrombenzolsulfamids,
$C_6H_2Br_3.SO_2.NH.Na$.

Es bildet lange faserige Krystalle, welche auch nach dem Abpressen auf Thon und Abwaschen mit Wasser stets alkalisch reagirten, was also nicht von anhaftender Natronlauge, sondern nur von der Hydrolyse des Salzes herrühren konnte. Die Analyse des im Exsiccator gewichtsconstant gewordenen Natriumsalzes ergab:

Ber. Na 5.54. Gef. Na 5.40.

Beim Uebergiessen mit wenig Wasser wird das Salz unter Zurücklassung von etwas regenerirtem Amid nur partiell, von viel Wasser aber unter Lösung des Amids völlig aufgenommen. Es ergab die Leitfähigkeitsbestimmung:

Tribrombenzolsulfamid + 1 Mol. Natron bei 25°:
v 128 $\mu_1 = 67.7$ $\mu_2 = 68.6$

wodurch die erhebliche Hydrolyse sich schon aus dem Vergleich mit den entsprechenden Werthen der Alkalilösungen nitrirter Sulfamide ergiebt.

Dinitrobenzolsulfamid auf Salzbildung zu untersuchen, hatte deshalb keinen Zweck, weil sich dasselbe nach Willgerodt und Mohr[1]) mit Natronlauge zu Dinitrophenolnatrium zersetzt; ebenso scheiterten analoge Versuche mit Trinitrobenzolsulfamid schon daran, dass es trotz vieler Bemühungen nicht gelingen wollte, das Amid aus dem, nur in schlechter Ausbeute erhaltenen Trinitrobenzolsulfonchlorid durch Ammoniak zu erhalten. Hier traten zudem in alkalischen Lösungen die rothen Salze auf, welche bekanntlich aus allen symmetrischen Trinitrobenzolderivaten durch Bildung von Additionsproducten an die Nitrogruppe hervorgehen.

Phtalimid und Natron oder auch festes Phtalimidkalium bildet bekanntlich beim Kochen der wässrigen Lösung äusserst leicht phtalaminsaures Salz[2]). Entsprechend der Beobachtung, dass Phtal-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2], 34, 113 und 124.
[2]) Landsberg, Ann. d. Chem. 215, 176.

imidkalium in wässriger Suspension anfangs alkalische Reaction besitzt, die aber bei gelindem Erwärmen — indem alles in Lösung geht — neutral wird, bestätigte auch die hier nicht wiedergegebene Leitfähigkeitsbestimmung Buchner's, dass aus Phtalimidkalium durch Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur äusserst rasch phtalaminsaures Salz erzeugt wird.

Auch Diacetamid wird durch Natron so rasch in Essigsäure und Acetamid gespalten, dass seine Salzbildung nicht studirt werden konnte.

Saccharin und Saccharinsalze.

Dass Saccharin, welches aus dem käuflichen Präparate durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Alkohol unter Beseitigung der zuerst ausgeschiedenen Portionen vom Schmp. 217° erhalten wurde, eine ausgesprochene Säure ist, war schon bekannt; doch ist die Affinitätsconstante derselben über Erwarten gross.

Leitfähigkeit des Saccharins bei 25°, $\mu_\infty = 353$.

v	160	320	640
μ	118.5	228.0	257.3
100 k	0.392	0.382	0.319

K = 0.387

Saccharin ist also eine der stärksten organischen Säuren.

Saccharinnatrium

ist daher ein echtes Neutralsalz; gefunden wurde

Saccharin + Natron bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	69.5	72.0	74.3	76.5	78.55	80.50

$\Delta^{1024-32} = 11.0$

Um zu constatiren, dass das Saccharin als solches direct salzbildend auftritt, wurde auch analog untersucht:

o-Sulfaminbenzoësäure, $C_6H_4\begin{cases}SO_2.NH_2\\COOH\end{cases}$.

Dieselbe entsteht bekanntlich durch Oxydation von o-Toluolsulfamid in alkalischer Lösung, oder auch rückwärts durch Erhitzen von Saccharin mit Natron; sie anhydrisirt sich erst bei 155° zu Saccharin. Gegen die Erwartung ist sie etwas schwächer als Saccharin, was wohl mit der von Vorländer aufgefundenen Thatsache zusammenhängt, dass Bildung von Ringen (speciell von Fünfringen) den sauren Charakter verstärkt.

o-Sulfaminbenzoësäure bei 25°:

v	160	320	640	1280
μ	153.3	193.0	234.4	272.3
100 k	0.209	0.206	0.205	0.204

K = 0.206

Die isomere *p*-Sulfaminbenzoësäure ist noch schwächer.

p-Sulfaminbenzoësäure bei 25°:

v	160	320	640	1280
μ	64.4	67.9	116.7	149.1
100 k	0.0256	0.0261	0.0258	0.0283

K = 0.0256.

Dass in dieser Säure $COOH.C_6H_4.SO_2.NH_2$ ausser dem Carboxyl auch noch die Sulfamidgruppe salzbildend wirkt, ergiebt sich daraus, dass die Lösung von *p*-sulfaminbenzoësaurem Natrium mit einem weiteren Molekül Natron noch sehr stark reagirt; denn es wurde gefunden:

p-$COONa.C_6H_4.SO_2.NH_2$ bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	62.5	64.2	66.2	68.6	70.6	72.5

p-$COONa.C_6H_4.SO_2.NH_2$ + Na.OH bei 25°:

v	32	64	128	—	—	—
μ	173.7	120.4	126.8	—	—	—

Da sich die Leitfähigkeit des letzteren Systems additiv zu 62.5 + 211 = 273 berechnen würde, während sie thatsächlich 113 beträgt, und somit einen Rückgang der Leitfähigkeit der Natronlauge um 159 Einheiten aufweist, müssen viel Hydroxylionen des Natrons durch Bildung des Salzes $COONa.C_6H_4.SO_2.NH.Na$ verschwunden sein.

Dibenzolsulfonhydrazin, $C_6H_5.SO_2.NH.NH.SO_2.C_6H_5$, aus Benzolsulfochlorid und Hydrazinchlorhydrat in alkalischer Lösung hergestellt und durch Umkrystallisiren aus Eisessig vom Schmp. 245° erhalten, löst sich ebenfalls in einem Mol.-Gew. Natron auf, giebt aber ebenfalls noch eine alkalisch reagirende Flüssigkeit.

Die Lösung von 1 Mol. Dibenzolsulfonhydrazin + 1 Mol. Natron verhält sich zu Folge der Leitfähigkeit wie die eines echten Salzes $v_{32} : \mu = 62.4$, wurde jedoch wegen ihrer Zersetzlichkeit unter Gasentwickelung nicht eingehender untersucht.

Benzoylbenzolsulfamid, $C_6H_5.SO_2.NH.CO.C_6H_5$, wurde zuerst von Gerhardt und Chiozza[1]) durch Erhitzen von freiem Benzolsulfamid mit Benzoylchlorid gewonnen, wobei man jedoch keine gute Ausbeute erhält; viel vortheilhafter und fast völlig glatt erhält man es durch gelindes Erwärmen von Benzolsulfamidsilber mit Benzoylchlorid in ätherischer Verdünnung, wobei die schwierige Reinigung von dem fast in allen Lösungsmitteln gleichlöslichen Benzolsulfamid wegfällt. Da der Körper auf eine etwas abgeänderte Weise hergestellt worden war, wurde er analysirt.

$C_{13}H_{11}NSO_3$. Ber. N 5.36. Gef. N 5.33.

[1]) Jahresberichte d. Chemie 1856, 500.

Benzoylbenzolsulfamid ist zum Unterschiede von den monoacylirten Sulfamiden von schwach saurer Reaction, aber in Wasser so schwer löslich, dass von einer Bestimmung der Affinitätsconstanten abgesehen wurde. Das Natriumsalz des Benzoylbenzolsulfamids reagirte fast neutral und verhielt sich auch elektrisch wie ein Neutralsalz.

Benzoylbenzolsulfamid + 1 Natron bei 25°.

v	32	64	128	256	512	1024
μ	59.7	61.8	63.9	65.4	67.6	70.1

$\Delta^{1024-32} = 10.4$.

Als ein stark negatives Säureamid der Fettreihe sollte schliesslich noch das Trichlormethylsulfonamid untersucht werden. Allein es gelang uns ebensowenig wie G. Mc. Gowan [1]), dasselbe aus Trichlormethylsulfonsäurechlorid und Ammoniak zu erhalten. Nebenbei sei auch bemerkt, dass das von diesem Autor als Trichlormethylsulfonanilid beschriebene Einwirkungsproduct von Anilin auf Trichlormethylsulfonchlorid sich durch seine Eigenschaften und durch Analyse als trichlormethylsulfonsaures Anilin erwies.

Versuche zur Darstellung von Isoamiden aus den Säureamiden sollen, als erfolglos, nur kurz angedeutet werden. Aus der alkalischen Lösung bezw. dem festen Natriumsalz des Dibrombenzolsulfamids, des Tribrombenzolsulfamids und auch aus den Salzen des Benzolsulfonanilids und Benzolsulfonnaphtylamids wurde selbst weit unter 0° durch Salzsäure oder Essigsäure stets sofort das ursprüngliche Amid vom richtigen Schmelzpunkt ausgefällt, ohne dass sich die labilen hydroxylhaltigen Formen selbst vorübergehend zu erkennen gaben. Auch die unter Wasserausschluss vermittels Natrium-Aethylat, bezw. -Methylat hergestellten Salze verhielten sich nicht anders. Nur Benzolsulfonnaphtylamid fiel beim Ansäuern seiner alkalischen Lösung ölig aus, doch verhielt sich auch das echte Amid beim Verdunsten der ätherischen Lösung ähnlich, sodass in der öligen Abscheidung kaum ein Hinweis auf die Existenz einer Isoform zu erblicken ist. Auch die Silbersalze der Amide und Sulfonamide regenerirten beim Zersetzen nicht nur mit Salzsäure, sondern auch mit Cyanwasserstoff oder Schwefelwasserstoff — selbst bei Ausschluss von Wasser — in absolutätherischer Suspension oder bei Einwirkung der getrockneten Gase auf die trocknen Silbersalze nur die ursprünglichen Amide. Eine Leitfähigkeitsbestimmung von Benzolsulfamidnatrium + 1 Mol.-Gew. Salzsäure gab sofort den Werth von Chlornatrium; somit konnte auch hier nicht vorübergehend die Existenz einer Isoform nachgewiesen werden. Resultatlos war endlich auch der Versuch, das Additions-

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] **30**, 280.

product von Benzamid und Natriumäthylat durch Erhitzen folgendermaassen umzusetzen:

$$C_6H_5.C\begin{matrix}<\\ \\ \end{matrix}\begin{matrix}O\,Na\\ O\,C_2H_5\\ N\,H_2\end{matrix} = C_2H_5.OH + C_6H_5.C<\begin{matrix}O\,Na\\ N\,H\end{matrix},$$

also hierdurch zum Isobenzamid bezw. zu dessen Natriumsalz zu gelangen; es *trat stets totale Zersetzung ein.*

Die Alkylirung der Silbersalze von Benzolsulfonsäureamiden hätte, entsprechend der Ueberführung des Benzamidsilbers in Benzimidoäther, zu analogen Sauerstoffäthern führen können:

$$C_6H_5.SO_2.NH.Ag \longrightarrow C_6H_5.SO<\begin{matrix}O\,CH_3\\ NH\end{matrix}.$$

Doch trat diese letztere Reaction niemals ein, obgleich die für ihre Bildung günstigen Bedingungen — niedere Temperatur und Wasserausschluss — gewählt wurden. Es entstanden vielmehr stets die Stickstoffäther, also alkylirte Sulfamide, $C_6H_5.SO_2.NH.R$; die isomeren Sauerstoffäther konnten auch nicht in Spuren gefunden werden.

Benzolsulfamidsilber wird aus der Lösung des Amids in einem Mol.-Gew. Natronlauge durch Silbernitrat bekanntlich als weisser Niederschlag gefällt; es enthält jedoch, wie sich später herausstellte, leicht gewisse Mengen von freiem Sulfamid; es wurde daher zur Entfernung desselben mit Alkohol und Aether gewaschen und dann erst *in trocknem Zustande mit Alkyljodiden behandelt.* Die Einwirkung von Jodmethyl vollzieht sich rasch schon bei gewöhnlicher Temperatur; sie ergab jedoch, ausser etwas unverändertem Sulfamid, ein Oel, das sich wegen seiner Löslichkeit in Natronlauge, Wiederfällbarkeit durch Säure und grosse Beständigkeit als das nach Rombургh [1]) aus Benzolsulfonchlorid und Methylamin hergestellte Methylbenzolsulfamid $C_6H_5.SO_2.NH.CH_3$ erwies.

Analog erhält man durch Anwendung von Benzyljodid das leichter fassbare, weil krystallisirende Benzolsulfonbenzylamid, $C_6H_5.SO_2.NH.C_7H_7$; die Reaction verläuft in absolut ätherischer Lösung ebenso glatt wie die Methylirung. Nach Entfernung von etwas regenerirtem Benzolsulfamid, das zuerst auskrystallisirt, erhält man das Benzylderivat aus Benzol in Krystalldrusen vom Schmp. 85°; es gab sich durch seine Eigenschaften ebenfalls als Stickstoffäther zu erkennen und wurde als solcher dadurch sicher erwiesen, dass das aus Benzolsulfonchlorid und Benzylamin beim Erwärmen erhaltene Benzylderivat denselben Schmp. 85° zeigte, den Hinsberg etwas höher, bei 87—88°, fand. Auch das Product aus Aethyljodid und Benzolsulfamidsilber war mit dem aus Benzolsulfonchlorid und Aethylamin dargestellten Benzolsulfonäthylamid vom Schmp. 52°

[1]) Rec. trav. chim. 8, 16.

identisch. Die so erhaltenen secundären Amide lieferten nach Hinsberg [1]), mit Jodalkyl und Natronlauge behandelt, die schon beschriebenen tertiären Amide $C_6H_5.SO_2.N<^{R}_{R}$; z. B. lieferte Benzolsulfonbenzylamid mit Jodmethyl das Benzolsulfonmethylbenzylamid, $C_6H_5.SO_2.N<^{C_7H_7}_{CH_3}$, vom Schmp. 94°.

Wie oben erwähnt, wurde bei der Alkylirung von Benzolsulfamidsilber, namentlich, wenn dasselbe nicht nach obiger Angabe vorher gereinigt worden war, stets etwas regenerirtes Benzolsulfamid neben dem Alkylirungsproduct aufgefunden. Diese Beobachtung liess vermuthen, dass dieses Benzolsulfamid nicht primär, sondern secundär aus dem nicht isolirten, vielleicht durch Wasser leicht verseifbaren Sauerstoffäther $C_6H_5.SO<^{NH}_{OCH_3}$ gebildet sei. Deshalb wurde das auf obige Weise gereinigte Silbersalz bei peinlichem Ausschluss von Feuchtigkeit und auch von Aether nochmals mit Jodmethyl behandelt. Hierbei entstand jedoch, und zwar schon bei etwa 0° (unter 0° war selbst nach einigen Tagen keine Einwirkung zu constatiren), nur das ölige, sehr beständige Methylamid; ein Nebenproduct, das durch Wasser oder durch Säuren Benzolsulfamid regenerirt hätte, liess sich nicht nachweisen. Hierdurch ist festgestellt, dass sich bei der Alkylirung von Silbersalzen der Sulfonsäureamide nicht, wie bei der von Carbonsäureamiden, Sauerstoffäther bilden.

481. Richard Willstätter: Umwandlung von Tropidin in Tropin.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Um die Synthese des Atropins zu einer vollständigen zu machen, blieb noch eine Aufgabe zu lösen: die Ueberführung von Tropidin in Tropin. Diese Reaction ist nunmehr durch die Umwandlung der ungesättigten Base in ψ-Tropin indirect verwirklicht worden; denn dieses Alkamin lässt sich, wie im vorigen Jahre gezeigt worden ist [2]), in das geometrisch isomere Tropin überführen durch Oxydation zu Tropinon und Reduction des Ketons mit Hülfe von Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure.

[1]) Ann. d. Chem. **265**, 178.

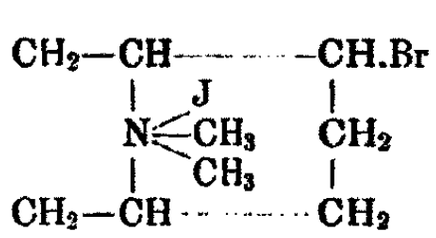
[2]) R. Willstätter und F. Iglauer, diese Berichte **33**, 1170 [1900].

Wie schon an anderem Orte erwähnt wurde[1]), ist es mir nicht möglich, die Angaben von A. Ladenburg[2]) über die Umwandlung von Tropidin in Tropin mit Hülfe von Bromwasserstoffsäure und die kurze Erwähnung des D. R.-P. 69090 über die Bildung von Tropin beim Kochen von Tropidin mit Alkalilauge zu bestätigen.

Vorbereitende Versuche über die Umwandlung sauerstofffreier ungesättigter Basen in Alkamine führten zu zwei allgemeiner brauchbaren Methoden: die erste besteht im Erwärmen der Chlorwasserstoffadditionsproducte von ungesättigten Basen mit ca. 20-procentiger Salzsäure auf 100°; nach dem zweiten Verfahren behandelt man die Hydrochlorbasen bei gewöhnlicher Temperatur mit wässrigen Lösungen von Soda oder von Bicarbonat. Auf diese Weise lässt sich z. B. α-Methyltropidin umwandeln in ein Dimethylaminocycloheptenol vom Sdp. 128—129° unter 11 mm Druck und Δ^4-Methyltropan in Dimethylaminocycloheptanol vom Sdp. 251°.

Bei dem Tropidin hat nur das erstere Verfahren, die Einwirkung von verdünnter Mineralsäure in der Wärme auf ein Halogenwasserstoffadditionsproduct, und auch diese Methode nur in erheblich modificirter Anwendungsweise, zum Ziele geführt.

Zunächst war es nothwendig, zu ermitteln, ob in den Halogenwasserstoffadditionsproducten des Tropidins das Halogenatom den nämlichen Ort einnimmt wie im Tropin das Hydroxyl. Das ist in der That der Fall bei dem angewandten Hydrobromid des Tropidins, dem Monobromtropan, welches A. Einhorn[3]) in Gestalt seines bromwasserstoffsauren Salzes (α-Verbindung) darzustellen lehrte und das ich in freier Form als farbloses Oel vom Sdp. 109—109.5° unter 17.5 mm Druck gewann. Das Jodmethylat dieses Bromtropans giebt nämlich bei der Reduction in beinahe ausschliesslichem Betrag Tropanjodmethylat, während die Halogenalkylate des isomeren (2-)Bromtropans[4]) von der Formel:

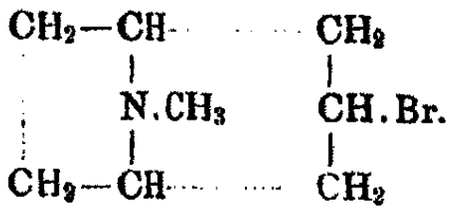


ganz analog den Brom- und Jod-Additionsproducten des Dimethylpiperidins[5]) durch die gewöhnlichen Reductionsmittel unter Bildung einer ungesättigten Base (Δ^3-Methyltropan) aufgespalten werden.

---

[1]) Diese Berichte 33, 1171 [1900] und Ann. d. Chem. 317, 310 [1901].
[2]) Diese Berichte 23, 1780 und 2225 [1890].
[3]) Diese Berichte 23, 2889 [1890]. [4]) Ann. d. Chem. 317, 350 [1901].
[5]) R. Willstätter, diese Berichte 33, 365 [1900].

Das Hydrobromid des Tropidins ist also 3-Bromtropan:



Es war merkwürdig schwer, bei der Einwirkung der verschiedenartigsten Reagentien auf diese Substanz zu irgend einem brauchbaren Ergebniss zu gelangen [1]). In einer ausführlichen Mittheilung soll gezeigt werden, dass es mir weder direct mit Hülfe von Silberoxyd oder von Alkalien, noch indirect durch Anwendung von Silbersalzen, namentlich Silberacetat, von Alkaliacetaten, von flüssigem Ammoniak u. a. gelungen ist, das Bromatom, welches sich den meisten Reagentien gegenüber als recht fest gebunden erweist, durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen. Im allgemeinen erhält man entweder Tropidin oder höher molekulare, amorphe Producte.

Beim Erhitzen von Tropidinhydrobromid mit Wasser oder mit verdünnter Salzsäure auf etwa 200° entstand in geringem Betrage das Alkamin. In besserer Ausbeute und reinerem Zustande erhielt ich das Letztere bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure und zwar bei dreistündigem Erhitzen von Tropidinhydrobromid mit der sechsfachen Menge zehnprocentiger Schwefelsäure im Einschlussrohr auf 200—210°. Das Reactionsproduct bestand aus einem Gemenge von Tropidin und ψ-Tropin, welches zwar etwas verunreinigt war, aber kein Tropin als Beimengung enthielt.

Durch Destillation und Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroïn sowie aus Aether erhielt ich das ψ-Tropin in reinem Zustande in einer Ausbeute von 24 pCt. der Theorie (z. B. 6 g aus 50 g bromwasserstoffsaurem Tropidinhydrobromid); es zeigte den Sdp. 240—241° (corr. den Schmp. 108—108.5° und alle übrigen Merkmale der Spaltungsbase des Tropacocaïns.

Durch die Umwandlung von Tropidin in ψ-Tropin ist die Synthese der Solanaceenalkaloïde Atropin, Atropamin und Belladonnin, sowie des Cocaalkaloïds Tropacocaïn und die Synthese von racemischem Cocaïn vollständig geworden.

[1]) Ueber resultatlose Versuche hat auch A. F. P. van Son berichtet, Chem. Centralbl. 1898, II, 889.

482. Richard Willstätter: Oxydation des Conydrins.

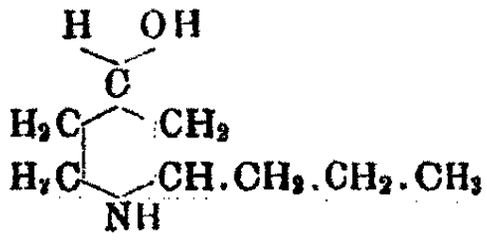
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August 1901.)

Die Constitution der beiden Schierlingsalkaloïde Conydrin und Pseudoconydrin ist noch nicht festgestellt worden, da die umfassenden synthetischen Versuche von A. Ladenburg, sowie von C. Engler hinsichtlich der Stellung der Hydroxylgruppe in diesen Alkaminen keine Aufklärung gegeben haben.

Zunächst hat Ladenburg [1]) die Möglichkeit in Erwägung gezogen, es könne Conydrin die optisch active Modification des Pipecolylmethylalkins, $C_5H_9(CH_2.CH[OH].CH_3)NH$, sein, welches er in inactivem Zustand synthetisch erhalten hat; doch äussert er späterhin die Annahme [2]), das Conydrin sei vielleicht Piperidyläthylalkin, $C_5H_9(CH[OH].CH_2.CH_3)NH$, während Pseudoconydrin sich von einem Isopropylpiperidin ableiten könnte.

Hingegen kamen C. Engler und A. Kronstein [3]) bei ihrer eingehenden Untersuchung des Conydrins und Pseudoconydrins zu der Schlussfolgerung [4]), es sei unwahrscheinlich, dass die Hydroxylgruppe, wie meistens angenommen werde, bei diesen Basen in der Seitenkette stehe. Und in ihrem vortrefflichen Werke über die Pflanzenalkaloïde gehen Pictet und Wolffenstein [5]) sogar so weit, zu sagen: »man gelangt also zu dem, wie uns scheint, nothwendigen Schluss, dass das Jodconiin ein γ-Derivat ist und dass das Conydrin die folgende Constitution hat«:



Es lässt sich nun durch Oxydation von Conydrin mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung leicht zeigen, dass sich die Hydroxylgruppe des Alkaloïds in dem Propylrest befindet.

Für diesen Versuch diente mir ein Präparat von Conydrin, welches der Fabrik von E. Merck in Darmstadt entstammte und mir

[1]) Diese Berichte 22, 2583 [1889].

[2]) A. Ladenburg und G. Adam, diese Berichte 24, 1671 [1891].

[3]) Diese Berichte 27, 1779, 1783 [1894].

[4]) In dem ausgezeichneten Lehrbuch: »Die Pflanzenalkaloïde« von Brühl, Hjelt und Aschan (Braunschweig 1900), wird (S. 48) irrthümlicher Weise als Ansicht von Engler und Bauer angegeben, dass in dem synthetischen Aethylpiperylalkin inactives Pseudoconydrin vorliege.

[5]) II. Auflage, Berlin 1900, S. 134.

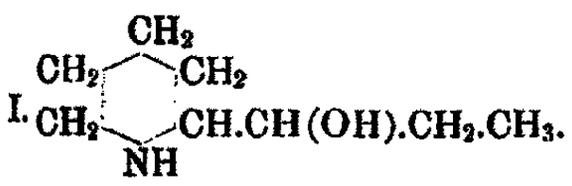
vor einer Reihe von Jahren durch die Freundlichkeit dieser Firma übergeben wurde.

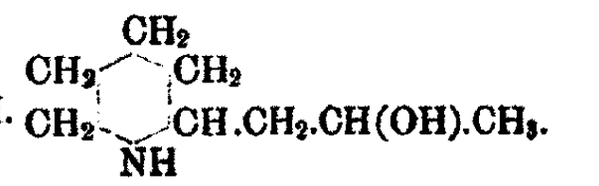
Neben syrupösen Reactionsproducten erhielt ich eine leicht zu reinigende, gut krystallisirte Säure von der Zusammensetzung der Piperidinmonocarbonsäuren ($C_6H_{11}O_2N$), welche ein prächtiges Kupfersalz bildet. Da die α-Stellung der Seitenkette für das Conydrin bereits durch die Umwandlung in Coniin bewiesen ist, so war es von vornherein nicht zweifelhaft, dass dieses Oxydationsproduct hexahydrirte Picolinsäure ist; in der That stimmte es in seinen Eigenschaften mit der von A. Ladenburg [1]) dargestellten Pipecolinsäure überein. Die Beschreibung dieser Säure soll im Folgenden durch einige bemerkenswerthe Eigenschaften ergänzt werden.

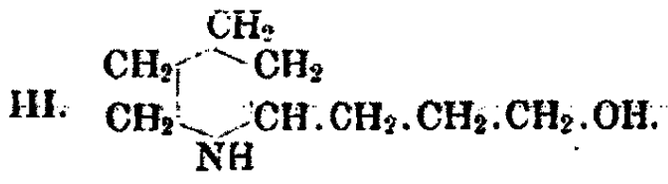
Die Pipecolinsäure aus Conydrin ist optisch activ und zwar linksdrehend; die Drehung ist indessen viel schwächer als diejenige der synthetischen *l*-Säure, welche F. Mende [2]) in Ladenburg's Laboratorium durch Spaltung der Pipecolinsäure mit Hülfe von Weinsäure gewonnen hat. Wahrscheinlich findet bei der Oxydation in heisser, stark saurer Lösung eine partielle Racemisirung der Verbindung statt.

Die nämliche Säure entstand auch bei der Oxydation von Pseudoconydrin, doch reichte mir in diesem Falle die sehr geringe Substanzmenge nicht zur Untersuchung des optischen Verhaltens aus.

Auf Grund der Bildung von Pipecolinsäure lassen sich folgende drei Constitutionsformeln für Conydrin und Pseudoconydrin, welche ohne Zweifel structuridentisch sind, in Betracht ziehen:







Die Formel III ist sehr unwahrscheinlich, denn ein solches Alkamin würde sich wohl mit Hülfe von Chromsäure zu der entsprechenden Carbonsäure $C_5H_9NH(CH_2.CH_2.COOH)$ oxydiren lassen. So gelang es in einer Untersuchung, über welche ich demnächst gemeinsam mit Hrn. E. Fourneau berichten werde, die Gruppe $CH_2.OH$ im Lupinin glatt zum Carboxyl zu oxydiren.

Die Alkamine der Formeln II und III sind in inactivem Zustand synthetisch dargestellt: das Piperidyläthylalkin (I) von C. Engler und F. W. Bauer [3]), das Pipecolylmethylalkin (II) von A. Laden-

[1]) Diese Berichte 24, 640 [1891]. [2]) Diese Berichte 29, 2887 [1896].
[3]) Diese Berichte 24, 2530 [1891]; 27, 1775 [1894].

burg[1]). Da die Engler'sche Base bei 214—216° siedet, dagegen die von Ladenburg, ebenso wie Conydrin bei 224—226°, so spricht die grössere Wahrscheinlichkeit für die Structuridentität mit dem Pipecolylmethylalkin. In diesem Falle ist der Verlauf der Oxydation der nämliche wie bei Hygrin, welchem C. Liebermann[2]) die Constitution $(C_5H_{10}N).CH_2.CO.CH_3$ zuschreibt und das bei der Einwirkung von Chromsäure die *N*-Methylpyrrolidincarbonsäure (Hygrinsäure) liefert.

Die Schmelzpunktsdifferenz zwischen den natürlichen Alkaminen und den synthetischen ist, da dieses inactiv ist, für den Vergleich irrelevant.

Experimenteller Theil.

Das zur Oxydation angewandte Conydrin zeigte den Schmp. 120° und die Kriterien einer reinen Substanz. Das Alkaloïd wird von Chromsäure in verdünnter saurer Lösung ziemlich schwer angegriffen und die Oxydation nimmt keinen raschen und glatten Verlauf.

25 g Conydrin wurden in 100 g Wasser und 8.8 g Schwefelsäure gelöst und mit der Mischung von 23.3 g Chromsäure, 35 g Schwefelsäure und 466 g Wasser erhitzt; nach einstündigem Kochen wird nochmals die gleiche Menge und nach einer weiteren Stunde noch die Hälfte dieser Quantität Chromsäure hinzugefügt, im Ganzen also die fünf Atomen Sauerstoff entsprechende Menge des Oxydationsmittels. Als dasselbe nach etwa vier Stunden noch nicht völlig verbraucht war, wurde der Ueberschuss durch eingeleitete schweflige Säure reducirt; dann fällte man die Chromsäure und den grössten Theil der Schwefelsäure aus mit einer zur vollständigen Abscheidung der Letzteren nicht ganz hinreichenden Menge Barytlösung und saugte die noch sauer reagirende Lösung mit Hülfe eines Pukall'schen Filters von dem Niederschlag ab, der noch wiederholt mit Wasser ausgekocht werden musste. Das farblose Filtrat verbreitete einen intensiven, acetamidartigen Geruch. Schliesslich konnte der Rest der Schwefelsäure leicht mit Baryumcarbonat beseitigt werden, ohne dass die Lösung Baryt aufnahm. Die Lösung des Oxydationsproductes wurde zur Trockne eingedampft, wobei starke Bräunung eintrat und der Syrup mit absolutem Alkohol angerieben; dabei schied sich die Säure fast farblos und krystallinisch ab, während syrupöse Nebenproducte[3]) in Lösung gingen; die Säure wurde abgesaugt, mit Alkohol

[1]) Diese Berichte 22, 2583 [1889]; vergl. auch diese Berichte 24, 1671 [1891].

[2]) Zu Folge einer Privatmittheilung von Hrn. Geheimrath Liebermann; angeführt von R. Willstätter, diese Berichte 33, 1161 [1900].

[3]) Mit diesen Nebenproducten habe ich mich, da bis jetzt keine krystallisirende Substanz daraus zu erhalten war, noch nicht weiter beschäftigt.

gut gewaschen und wiederholt durch Ausfällung mit Aether aus wässrig-alkoholischer Lösung gereinigt. Die Ausbeute betrug 4.1 g, d. i. 18 pCt. der berechneten Menge.

Die Analyse des Oxydationsproductes ergab die Zusammensetzung der Pipecolinsäure.

0.19705 g Sbst.: 0.4036 g CO_2, 0.1548 g H_2O. — 0.1909 g Sbst.: 0.3919 g CO_2, 0.1483 g H_2O.

$C_6H_{11}O_2N$. Ber. C 55.75, H 8.60.
Gef. » 55.86, 55.99, » 8.81, 8.71.

Die Säure ist in Wasser spielend leicht, auch in Weingeist sehr leicht löslich, dagegen schwer in völlig wasserfreiem Alkohol[1]); in Aceton und Chloroform ist sie fast unlöslich, in Aether unlöslich. Beim vorsichtigen Zusatz von Aether zur weingeistigen Lösung krystallisirt die Verbindung wasserfrei aus in farblosen, feinen Prismen und Nädelchen, die sehr oft durch Zwillingsbildung paarweise gekreuzt sind.

Der Schmelzpunkt der Hexahydropicolinsäure wurde von Ladenburg[2]) bei 259°, von mir[3]) früher bei 264° gefunden, bei der activen Säure von Mende[4]) bei 270°; das Präparat der neuen Darstellung zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern erweichte allmählich und sinterte zusammen, während es sich zum Theil verflüchtigte, bei 264—265° trat völliges Schmelzen unter Aufschäumen ein.

Das Verhalten der Säure in der Hitze ist übrigens bemerkenswerth; es erinnert an das des Leucins. Bei vorsichtigem Erhitzen kleiner Mengen im Reagirglas lässt sich Zersetzung vermeiden; zum Theil sublimirt die Säure, zum Theil schmilzt sie und geräth ins Sieden; an den kälteren Theil des Gefässes setzt sich die Säure in farblosen Krystallen, oft in sechseckigen Blättchen, wieder an. Eine grössere Portion der Pipecolinsäure wurde im Vacuum erhitzt, dabei sublimirte sie beinahe ohne Zersetzung und ohne einen Rückstand zu hinterlassen; das Sublimat war unveränderte Säure, wie die Umwandlung in die Derivate lehrte. Aehnlich ist das Verhalten der Hygrinsäure, welche nach C. Liebermann[5]) im Reagirrohr allerdings nur zum Theil unzersetzt destillirt werden kann; ich habe mich überzeugt, dass die Säure sich sogar weit unter dem Schmelzpunkt langsam verflüchtigt.

Die Dämpfe der überhitzten Säure röthen einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspahn nicht.

In schwefelsaurer Lösung ist die Substanz gegen Permanganat beständig.

---

[1]) Die Angabe der Leichtlöslichkeit von Pipecolinsäure in Alkohol bezieht sich offenbar auf einen etwas wasserhaltigen Alkohol.

[2]) Diese Berichte 24, 640 [1891]. [3]) Diese Berichte 29, 389 [1896].

[4]) Diese Berichte 29, 2887 [1896]. [5]) Diese Berichte 24, 407 [1891].

Die Pipecolinsäure aus Conhydrin reagirt vollkommen neutral, wie ich es früher auch bei dem Reductionsproduct der Picolinsäure beobachtete; die Angabe von Mende, wonach die Säure deutlich sauer reagirt, ist also irrig[1]).

Beim Erwärmen der Oxydationssäure mit Goldchlorid bemerkt man, wie Ladenburg für die Pipecolinsäure angiebt, Entbindung von Kohlensäure und starke Ausscheidung von metallischem Gold.

Mit Pikrinsäure, Phosphormolybdänsäure, Quecksilberchlorid giebt die Säure keinen Niederschlag; beim Erwärmen mit Silberoxyd nimmt sie Silber auf; von den Salzen ist besonders charakteristisch das Kupfersalz, das sich auch zur Abscheidung und Reinigung der Säure eignet.

Die Säure aus Conhydrin ist linksdrehend. 2.0984 g Sbst., in Wasser gelöst zu 20 ccm, bewirken eine Ablenkung der Ebene des polarisirten Lichtes von 5° 44′. Unter der Annahme, dass der Drehungswinkel der Concentration proportional ist, berechnet sich die specifische Drehung $[\alpha]_D^{24} = -24.7°$. Hingegen hat F. Mende (vergl. oben) bei ungefähr der gleichen Concentration gefunden: $[\alpha]_D^{20} = -35.7°$.

Auch bei der Oxydation von Pseudoconhydrin habe ich Pipecolinsäure erhalten und zwar 0.35 g aus 2 g Alkaloïd; das Oxydationsproduct wurde in allen charakteristischen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen verglichen, ausser hinsichtlich der optischen Activität.

Chlorhydrat der Pipecolinsäure. In Wasser sehr leicht, in Alkohol in der Hitze leicht, viel schwerer in der Kälte löslich, krystallisirte daraus in büschelförmig gruppirten, breiten Nädelchen und Blättchen, die unscharf unter Zersetzung bei 256—258° schmelzen. (Nach Ladenburg 259—261° bei der inactiven Säure.)

0.1368 g Sbst.: 0.1162 g AgCl.

$C_6H_{11}O_2N.HCl$. Ber. Cl 21.41. Gef. Cl 21.01.

Chloroplatinat. Das von H. Ost[2]), sowie von Ladenburg genau beschriebene Salz wurde in Form leicht (auch in Alkohol) löslicher Prismen erhalten, die, wie Ost angiebt, ihr Krystallwasser bei 105° nicht verloren.

0.2953 g Sbst.: 0.0808 g Pt. — 0.0811 g Sbst.: 0.0223 g Pt.

$C_{12}H_{24}N_2O_4Cl_6Pt.2H_2O$. Ber. Pt 27.68. Gef. Pt 27.36, 27.50.

Das Kupfersalz ist noch nicht beschrieben worden. Es löst sich mit tiefvioletblauer Farbe in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem etwas, aber nicht viel, leichter und krystallisirt sowohl beim Eindunsten wie beim Umkrystallisiren aus wässriger Lösung stets in rhombenförmigen Blättchen von tiefblauer Farbe. Das Salz enthält

[1]) Vergl. auch H. Meyer, Monatsh. f. Chem. 21, 913, 924 [1900].

[2]) Journ. für prakt. Chem. [2] 27, 287.

zu Folge der Analyse Krystallwasser[1]), es giebt dasselbe weder im Vacuum, noch bei 105° ab; bei 120° aber erleidet es schon langsam Zersetzung.

0.2460 g Sbst.: 0.0525 g CuO.

$C_{12}H_{20}O_4N_2Cu.3H_2O$. Ber. Cu 17.01. Gef. Cu 17.05.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten des Salzes beim Digeriren mit Alkohol; in wenigen Augenblicken erleidet es eine vollständige Veränderung, indem sich das schwere, krystallinische Pulver unter Aufnahme von Krystallalkohol in einen sehr voluminösen, dichten Brei von hellblauen, feinen, seidenglänzendem Nädelchen und Härchen umwandelt; es löst sich dann in siedenden Alkohol ziemlich schwer und krystallisirt beim Erkalten in langen Nadeln fast vollständig aus. Der Krystallalkohol entweicht langsam im Vacuum, rasch bei 105°, wodurch das Salz hygroskopisch wird.

0.2491 g Sbst. verloren beim Trocknen: 0.0302 g C_2H_6O. — 0.2189 g Sbst. (getrocknet): 0.0534 g CuO.

$C_{12}H_{20}O_4N_2Cu.C_2H_6O$. Ber. C_2H_6O 12.59. Gef. C_2H_6O 12.12.

$C_{12}H_{20}O_4N_2Cu$. Ber. Cu 19.88. Gef. Cu 19.95.

---

483. Otto N. Witt und Franz Schneider: Ueber den α-Naphtoläthyläther und Abkömmlinge desselben.

(Eingegangen am 15. August 1901.)

Einige Versuche, zu deren Anstellung Amido-Naphtoläthyläther erforderlich war, veranlassten den Einen von uns dazu, den in der Literatur mehrfach erwähnten Naphtoläthyläther in etwas grösserer Menge nach den für diesen Zweck beschriebenen Methoden zuzubereiten und in sein ebenfalls wohlbekanntes Paranitroderivat überzuführen. Dabei stellte es sich heraus, dass die vorhandenen Angaben theils unrichtig, theils der Ergänzung sehr bedürftig sind; es ergab sich ferner, dass gewisse Derivate dieses Aethers in ihren Eigenschaften so sehr von dem abweichen, was man auf Grund von Analogieschlüssen von ihnen erwarten dürfte, dass es wohl der Mühe werth erschien, sie etwas näher zu untersuchen, zumal da der α-Naphtoläthyläther in Folge der Leichtigkeit, mit welcher er sich herstellen lässt, wohl dazu berufen scheint, früher oder später eine nützliche Verwendung in der Technik zu finden.

Der α-Naphtoläthyläther ist zuerst von Schaeffer[2]) dargestellt worden, welcher denselben durch Einwirkung von Jodäthyl auf

---

[1]) Ein anderes Präparat, durch Eindampfen der Lösung gewonnen, gab 18.26 pCt. Cu (ber. für $C_{12}H_{20}O_4N_2Cu.2H_2O$. pCt.: 17.87 Cu).

[2]) L. Schaeffer, Ann. d. Chem. 152, 286.

Naphtolkalium erhielt und als eine farblose, bei — 5° noch nicht erstarrende Flüssigkeit vom Sdp. 280.7° (corr.) beschrieb. Diese Angaben sind, ebenso wie die später von Orndorff und Kortright[1]) über das specifische Gewicht des Aethers gemachten, nicht ganz richtig.

Gattermann veröffentlichte[2]) die zuerst von Henriques beobachtete Thatsache, dass das α-Naphtol sich schon durch blosses Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure auf 140° mit guter Ausbeute äthyliren lässt. Der dadurch leichter zugänglich gewordene Aether wurde zum Ausgangspunkt mehrfacher Untersuchungen. Grandmougin und Michel[3]), welche den Aether auf diese Weise herstellten, geben den Siedepunkt desselben zu 268° an, eine Angabe, welche sich der Kritik entzieht, da der gefundene Siedepunkt ausdrücklich als uncorrigirt bezeichnet wird, die zur Vornahme der Correctur erforderlichen Daten aber fehlen. F. Heermann veröffentlichte[4]) ausgedehnte Untersuchungen über das Verhalten des Aethers bei der Nitrirung und Sulfirung, deren Resultate wir, wie weiter unten gezeigt werden wird, nicht in allen Stücken bestätigen können und die uns auch deshalb einer Wiederaufnahme bedürftig erschienen, weil gerade diejenigen Dinge, in denen sich der Naphtoläthyläther und seine Abkömmlinge eigenartig verhalten, von Heermann theils überhaupt nicht berührt, theils unrichtig interpretirt worden sind.

Wir haben den für unsere Untersuchungen erforderlichen Naphtoläthyläther in Mengen von mehreren Kilogrammen nach drei verschiedenen Methoden hergestellt, welche insgesammt brauchbare Resultate liefern.

Die von Schaeffer angewandte typische Reaction lässt sich vereinfachen und verbilligen, wenn man statt des Jodäthyls Bromäthyl anwendet. Sie vollzieht sich schon auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, verläuft zuerst sehr rasch, wird aber zum Schluss träge, sodass es uns selbst bei Anwendung eines Ueberschusses von Bromäthyl nicht gelungen ist, auch die letzten Spuren von Naphtol in den Aether zu verwandeln. Die Ausbeuten sind gut, es wurde ein dem angewandten Naphtol gleiches Gewicht an Aether erhalten, welcher bei 15 mm Druck zwar constant bei 148° siedete, bei der nachfolgenden Untersuchung aber sich immer noch nicht als frei von Naphtol erwies.

Das von Henriques und Gattermann angegebene Verfahren des Erhitzens von Naphtol mit Alkohol und Schwefelsäure ist für den

[1]) Orndorff und Kortright, Amer. Chem. Journ. 13, 157.
[2]) Gattermann, Ann. d. Chem. 244, 72.
[3]) Grandmougin und Michel, diese Berichte 25, 978 [1892].
[4]) F. Heermann, Journ. f. prakt. Chem. 44, 238; 49, 130.

Gebrauch im Laboratorium sehr bequem, aber weit davon entfernt, »nahezu quantitative« Ausbeuten zu liefern. Es ist dies auch garnicht möglich, da wir es hier mit einer umkehrbaren Reaction zu thun haben. Die Schwefelsäure, welche das bei der Wechselwirkung von Naphtol und Alkohol abgespaltene Wasser aufnimmt, wird dadurch verdünnt und beginnt nun, hydrolytisch spaltend auf schon gebildeten Aether einzuwirken. Da diese verdünntere Säure sich nach einiger Zeit aus dem zunächst homogenen Gemisch absondert, so kann man sie abhebern und durch neue, stärkere Säure ersetzen, wobei man gut thut, auch noch etwas absoluten Alkohol zuzugeben. Immerhin gelingt es kaum, mehr als ein dem angewandten Naphtol gleiches Gewicht an Aether zu erhalten, welcher auch immer noch unverändertes Naphtol aufgelöst enthält.

Dasjenige Verfahren, welchem wir für eine fabrikmässige Herstellung des Aethers vor allen anderen den Vorzug geben würden, weil es die besten Ausbeuten und das reinste Product liefert, besteht in der Einwirkung von Naphtolalkali auf Kaliumäthylsulfat unter Druck. Da das Reactionsgemisch alkalisch ist, so kann man in blanken Stahlgefässen arbeiten. Wir benutzten verschraubbare Stahlröhren von 220 ccm Inhalt, welche wir mit je 72 g Naphtol beschickten, welches in 85 ccm einer 36-procentigen Kalilauge (statt theor. 77.4 ccm) gelöst worden war. Natronlauge ist weniger zu empfehlen, weil das Naphtolnatrium viel weniger leicht löslich ist und sich daher als dicker Brei ausscheidet. Zu der Lösung werden dann noch 90 g krystallisirtes Kaliumäthylsulfat hinzugefügt. Die verschraubten Röhren werden 6 Stdn. auf 150° erhitzt. Aus dem Röhreninhalt scheidet sich der Aether als dickes, braunes Oel ab, welches von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und weiter verarbeitet wird. Die Ausbeute beträgt 75—80 pCt. der Theorie und dürfte sich wohl noch steigern lassen.

Nach welcher dieser Methoden man den Aether auch darstellen möge, so enthält er doch stets noch unverändertes Naphtol. Das scheint auf den ersten Blick ein geringer Uebelstand. Man sollte meinen, dass ein einfaches Waschen des Aethers mit Natron- oder Kali-Lauge genügen müsste, um das Naphtol zu entfernen. In der That gelingt es, die Hauptmenge desselben auf diese Weise zu beseitigen, gewisse Mengen Naphtol aber verbleiben in dem Aether, so oft man die Waschungen auch wiederholen mag. Der Grund dafür liegt darin, dass nicht nur Naphtol, sondern auch die Alkalisalze desselben in dem Aether ziemlich löslich sind. Sie gehen daher nicht vollständig in die wässrige Waschlauge über.

Nicht nur bei dieser Gelegenheit, sondern auch im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen haben wir die höchst merkwürdigen Löslich-

keitsverhältnisse des Naphtoläthyläthers und seiner Derivate beobachten können, welche nicht selten die völlige Reindarstellung dieser Körper ausserordentlich erschweren.

Wir haben allen Grund anzunehmen, dass sämmtliche Präparate von α-Naphtoläthyläther, welche bisher untersucht und verarbeitet worden sind, erhebliche Mengen von α-Naphtol enthalten haben, und wir erklären uns durch diese Annahme die auffallende Thatsache, dass die physikalischen Constanten dieses Körpers bis jetzt insgesammt ungenau bestimmt worden sind.

Es schien uns von Wichtigkeit, zunächst eine Reaction aufzufinden, durch welche sich der Naphtolgehalt des Aethers mit Sicherheit nachweisen lässt. Es gelingt dies mit Hülfe von Diazobenzolsulfonsäure, welche sich bekanntlich in fester Form darstellen und beliebig lange aufbewahren lässt. Zerschüttelt man eine Probe des zu untersuchenden Aethers in 1-procentiger Kalilauge und fügt zu der erhaltenen Emulsion eine kleine Menge Diazobenzolsulfonsäure, so tritt bei Gegenwart von Naphtol sofort eine intensive carminrothe Färbung der wässrigen Flüssigkeit ein, während völlig naphtolfreier Aether keine Spur einer Roth- oder Rosa-Färbung erkennen lässt.

Mit Hülfe dieser Reaction haben wir feststellen können, dass weder die directe Destillation des Aethers für sich, noch auch die Destillation mit Wasserdampf, noch sogar eine Destillation unter Zusatz von Kalkmilch im Stande ist, den Naphtolgehalt des Aethers völlig zu beseitigen.

Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich der Aether nur in geringen Mengen. Bei der directen Destillation scheint trotz der entgegengesetzten Angaben in der Literatur eine geringe Zersetzung stattzufinden. Dagegen ist die Destillation unter vermindertem Druck ein vorzügliches Mittel zur Reinigung des rohen Aethers, wenngleich auch durch sie die letzten Spuren anhaftenden Naphtols nicht entfernt werden.

Der an der Luft destillirte Aether färbt sich beim Stehen rasch dunkelbraun. Der im Vacuum überdestillirte bildet zunächst eine blassgelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei einigem Stehen schön grün wird. Der völlig reine Aether ist wasserklar und verändert sich nicht, selbst wenn er Monate lang im Dunkeln aufbewahrt wird. Dem Licht und der Luft ausgesetzt, färbt er sich langsam himmelblau.

Die Herstellung eines derartigen Präparates gelingt unter Zuhülfenahme der schon erwähnten Reaction mit Diazobenzolsulfosäure. Die Rosafärbung, welche dieses Reagens in dem mit verdünnter Lauge zerschüttelten Aether hervorbringt, beruht auf der Bildung des unter dem Namen »α-Naphtolorange« oder »Tropaeolin 000 No. 1« bekannten Farbstoffes, welcher durch freies Alkali schön carminroth gefärbt wird. Aber dieser Farbstoff vermag in alkalischer Lösung

selbst wieder mit Diazobenzolsulfosäure zu reagiren, wobei ein schmutzig braun gefärbter Tetrazofarbstoff des α-Naphtols entsteht. Hierauf lässt sich eine Methode zur Beseitigung der letzten Mengen Naphtol gründen, welche dem Aether noch anhaften.

Der durch Alkali von der Hauptmenge des Naphtols befreite, dann im Vacuum rectificirte Aether wird mit einer reichlichen Menge einprocentiger Kalilauge versetzt und mit derselben zerschüttelt. Dann fügt man Diazobenzolsulfosäure in kleinen Mengen hinzu und fährt damit fort, bis die anfangs auftretende prachtvolle Carminfarbe wieder verschwindet und in ein schmutziges Braun der wässrigen Lösung sich verwandelt. Der beim Stehen zu einer Oelschicht zusammenfliessende Aether wird abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und nochmals im Vacuum rectificirt.

Schon Schaeffer hat angegeben, dass der Aether selbst bei −5° noch flüssig ist. Wir können diese Angabe, soweit der naphtolhaltige Aether in Betracht kommt, dahin erweitern, dass derselbe auch bei −25° keinerlei Tendenz zum Erstarren zeigt. Es schien uns indessen nicht überflüssig, auch das ganz naphtolfreie Product nach dieser Richtung hin zu untersuchen. Dabei haben wir gefunden, dass der α-Naphtoläthyläther ein fester Körper ist, dessen Schmelzpunkt bei +5.5° liegt. Allerdings ist derselbe ausserordentlich geneigt, Ueberschmelzungserscheinungen zu zeigen. Um ihn zum ersten Mal in fester Form zu erhalten, verfährt man am besten so, dass man eine Probe unter heftigem Umrühren in einer Mischung aus fester Kohlensäure und Aether abkühlt. Unterlässt man dabei das Rühren, so gesteht die Probe zu einem durchsichtigen Glase, rührt man aber fleissig um, so erhält man schöne Krystalle, mit deren Hülfe man grössere Portionen des Aethers, welche nur durch Kochsalz und Eis oder gar nur durch Eis allein abgekühlt sind, zur Krystallisation bringen kann. Die ausgeschiedenen Krystalle haben wir auf Thontellern, welche stark abgekühlt waren, von den noch flüssigen Antheilen befreit und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis der Schmelzpunkt der Krystalle constant wurde.

Der Siedepunkt des reinen Aethers wurde unter 760 mm Druck bei 276.4° (corr.), unter 766 mm Druck bei 276.6° (corr.) gefunden. Im Vacuum bei 19 mm Druck und einer Oelbadtemperatur von 185° überdestillirt, siedete der Aether völlig constant bei 160° (Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Wie man sieht, weichen die gefundenen Siedepunkte von dem des Naphtols (278—280°) nur wenig ab. Die Unmöglichkeit, den Aether durch Destillation vom beigemengten Naphtol zu befreien, wird dadurch verständlich.

Der Siedepunkt des Aethers sinkt auffallend stark mit der Herabsetzung des überlastenden Druckes. In dem mit Hülfe einer Oelpumpe leicht herzustellenden und aufrecht erhaltbaren Vacuum, bei welchem eine angeschlossene Geissler-Röhre geschichtetes Licht und beginnende grüne Fluorescenz des Glases zeigt (also bei etwa 2 mm Druck), gelang es, grosse Mengen des Aethers ganz constant bei 106—106.5° überzusieden, wobei das Thermometer ganz im Dampf und die Temperatur des heizenden Oelbades constant 127—130° war.

Mit dem völlig reinen, farblosen Aether hat Hr. Prof. Rubens im physicalischen Institut der hiesigen Hochschule die Bestimmung des Brechungsexponenten für verschiedene Wellenlängen vorgenommen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank sagen. Die dabei erzielten Resultate waren folgende:

Linie	Wellenlänge	Brechungsexponent
Kβ	404.6	1.65924
Hγ	434.0	1.64106
Hβ	486.1	1.62173
Tl	435.1	1.60888
Na	589.3	1.59916
Hα	656.3	1.59321
Kα	768.0	1.58610

Aus diesen Bestimmungen ergiebt sich der Dispersionsquotient $\nu = 21.0$.

Das specifische Gewicht des reinen Aethers fanden wir bei 19° zu 1.061. Orndorff und Kortright haben bei 0° 1.0746 gefunden; diese wesentlich höhere Zahl dürfte wohl nicht nur auf die niedrigere Temperatur, bei welcher diese Forscher arbeiteten, zurückzuführen sein, sondern auch auf die Gegenwart von Naphtol, dessen spec. Gewicht 1.224 beträgt.

Naphtolätbyläther-Parasulfosäure.

Die Herstellung der Sulfosäure unseres Aethers interessirte uns zunächst im Hinblick auf eine Angabe Heermann's, der zu Folge sich diese Sulfosäure glatt in das entsprechende Nitroderivat umwandeln lassen soll. Auf diese merkwürdige Reaction werden wir weiter unten noch zurückkommen. Es sei uns zunächst gestattet, die Sulfosäure selbst und einige ihrer Derivate zu charakterisiren.

Die Parasulfosäure des Aethers ist schon von Heermann[1]) in der Weise erhalten worden, dass er gleiche Theile Aether und Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zum Erstarren erhitzte. Die Säure selbst hat er nicht isolirt, sondern die Lösung der Rohschmelze mit Kochsalz ausgesalzen, wobei er sofort das Natriumsalz in Form

[1]) F. Heermann, Journ. f. prakt. Chem. 49, 130.

glänzender Blättchen erhielt, mit denen er weitere Versuche anstellte. In dem durch Wechselzersetzung erhaltenen Baryumsalz wurde das Baryum bestimmt.

Wir haben ein wesentlich anderes Verfahren zur Gewinnung der Säure und ihrer Salze eingeschlagen und haben dieselben einem eingehenden Studium unterworfen, wobei wir zu unerwarteten Resultaten gelangt sind.

Die wässrigen Lösungen der freien Säure sowohl wie ihrer Salze, sind gute Lösungsmittel für Naphtoläthyläther und viele andere Substanzen, welche an sich in Wasser unlöslich sind. Darauf muss bei der Herstellung dieser Substanzen Rücksicht genommen werden. Ein gut krystallisirtes Salz dieser Säure kann unter Umständen merkliche Mengen freien Naphtoläthyläthers enthalten, welche auch durch Umkrystallisiren nicht zu entfernen sind. Am besten ist es, zuerst die freie Säure rein herzustellen und aus ihr dann die Salze zuzubereiten.

Die nachstehende, aus vielen Versuchen hervorgegangene Vorschrift kann empfohlen werden.

In einen trocknen Kolben werden 100 g Naphtoläthyläther eingewogen. Dann lässt man durch einen Diazotirtrichter[1]) langsam und unter stetem Umschwenken 200 ccm concentrirte Schwefelsäure zufliessen, welche von Stickstoffverbindungen frei sein muss. Es entsteht eine orangebraune Lösung, welche man auch nach Beendigung des Zuflusses der Säure fortwährend in Bewegung hält, sodass sie die Wände des Kolbens gleichmässig überzieht. Die Reactionswärme reicht aus, um die Sulfirung zu Ende zu führen. Nach kurzer Zeit erscheinen kleine Krystalle der Säure, und schliesslich erstarrt alles zu einer harten Kruste, welche in gleichmässiger Dicke die Wände des Kolbens überzieht. Der gut verschlossene Kolben wird dann über Nacht bei Seite gesetzt.

Am folgenden Tage werden 300 ccm nahezu siedendes Wasser in den Kolben eingegossen, wobei sich der Inhalt, wenn er gut vertheilt worden war, in wenigen Minuten auflöst. Die erhaltene Lösung wird in eine Krystallisirschale ausgegossen, der Kolben mit 100 ccm Wasser ausgespült und das Spülwasser zu der Hauptmenge gegeben.

[1]) Dieser jetzt schon im Handel erhältliche kleine Apparat erweist sich als sehr bequem, wenn es sich darum handelt, zwei Flüssigkeiten allmählich mit einander zu vermischen und dabei das Mischgefäss tüchtig umzuschwenken. Er besteht aus einem Trichterrohr, in welchem unmittelbar unter dem Trichter eine ziemlich grosse Kugel aufgeblasen ist. Aus dieser kann die Flüssigkeit beim Umschwenken nicht herausspritzen, während die untere Spitze des Trichters zur Erzielung eines excentrischen Einfalles der Tropfen etwas umgebogen und zu einer Capillare ausgezogen ist.

Es ist nicht etwa möglich, den Kolbeninhalt mit Wasser auszukochen; bei solcher Behandlung würde die Säure, deren Zersetzungstemperatur bei 75° liegt, glattauf wieder in den Aether und freie Schwefelsäure zerfallen. Die angegebenen Verhältnisse sind so gewählt, dass das heisse Wasser durch den Kolbeninhalt auf 60—65° abgekühlt wird, welche Temperatur noch ausreicht, um rasch die Bildung einer concentrirten Lösung herbeizuführen. Beim Erkalten erstarrt diese Lösung zu einem Brei von schönen, weissen Blättern der freien Säure. Die bräunliche Mutterlauge enthält fast keine Spur der Säure mehr und wird am besten in einer verbleiten Centrifuge von den Krystallen abgeschleudert oder auf dem Saugfilter von denselben abgesogen.

Die so erhaltene Säure enthält, wie schon erwähnt, etwas Naphtoläthyläther, welcher ihr hartnäckig anhaftet und daher vor allem entfernt werden muss, wozu sich Waschungen mit Chloroform am besten bewährt haben. Benzol, Aether und dergl. werden ebenso wie der Naphtoläthyläther von der Säure gelöst. Wünscht man die Krystalle der Säure zu erhalten, so wäscht man diese auf einem Saugfilter mit reichlichen Mengen von Chloroform, wobei auch die noch anhaftende saure Mutterlauge durch das Chloroform verdrängt wird. Beabsichtigt man, die Säure in eines ihrer Salze überzuführen, so ist es bequemer, die Krystalle in Wasser zu lösen und diese Lösung zwei Mal mit Chloroform auszuschütteln, die wässrige Lösung nochmals zu filtriren und dann mit derjenigen Base abzusättigen, deren Salz man herstellen will.

Freie Naphtoläthersulfosäure.

Die auf die beschriebene Weise erhaltene, gut krystallisirte, rohe Säure lässt sich aus Wasser umkrystallisiren und auf diese Weise vollständig rein erhalten. Zu diesem Zweck löst man sie in ihrem gleichen Gewicht Wasser von 50° und lässt die Lösung erkalten, die Sulfosäure schiesst dann in Form kleiner Täfelchen an. In Form prachtvoller, vierseitiger, etwas rhombischer Tafeln von mehr als 1 cm Durchmesser erhält man sie, wenn man eine etwas verdünntere Lösung in der Kälte langsam verdunsten lässt.

Wir sind gewohnt, die Sulfosäuren von aromatischen Kohlenwasserstoffen und ähnlich gearteten Körpern als Syrupe oder doch besten Falls als höchst zerfliessliche Krystalle zu erhalten. Die Sulfosäure des Naphtoläthyläthers macht von dieser Regel eine Ausnahme, indem ihre Krystalle nicht nur vollkommen luftbeständig sind, sondern sogar im Exsiccator unter Abgabe des in ihnen enthaltenen Krystallwassers verwittern.

Merkwürdiger Weise gelingt es nicht, das in der krystallisirten Säure enthaltene Wasser durch Erhitzen im Trockenschranke auszu-

treiben. Beim mehrstündigen Erhitzen auf 60°, ja sogar auf 70° zeigt die Säure keine nennenswerthe Gewichtsabnahme. Bei 75° tritt eine solche ein, aber das abgespaltene Wasser wird sofort zur Hydrolyse der Säure selbst verwendet, welche sich dunkel färbt und deutlich nach abgespaltenem Naphtolätbyläther zu riechen beginnt.

Im Exsiccator dagegen wird das vorhandene Krystallwasser, je nach der obwaltenden Temperatur mehr oder weniger rasch, in 10—20 Tagen vollständig, abgespalten. Die krystallisirte Säure enthält 2 Mol. Krystallwasser.

0.5668 g Säure verloren 0.07 g Wasser.

$C_{10}H_6{<}^{OC_2H_5}_{SO_3H} + 2\,H_2O$. Ber. H_2O 12.50. Gef. H_2O 12.35.

Die durch Verwitterung wasserfrei gewordene Säure lässt sich andauernd auf 100° erhitzen, ohne dass Zersetzung eintritt. Die ersten Spuren einer solchen zeigen sich erst bei 103°. Die gleiche Zersetzungstemperatur wird auch für die wasserhaltige Säure gefunden, wenn man sie in Form einzelner Stäubchen im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt.

Der Krystallwassergehalt der aus Wasser krystallisirten Säure lässt sich auch durch Titrirung derselben nachweisen.

Zur Titrirung wurde eine Kalilauge benutzt, welche 5.3461 g Kalihydrat im Liter enthielt. Von dieser Kalilauge mussten 0.4228 g der Säure 15.37 ccm gebrauchen, wenn die Säure wirklich 2 Mol. Krystallwasser enthielt. Gebraucht: 15.40 ccm.

0.3849 g Säure verlangten 13.99 ccm Lauge. Gebraucht: 14.0 ccm.

Wäre die Säure wasserfrei gewesen, so hätte sie 17.57, bezw. 15.99 ccm unserer Kalilauge aufnehmen müssen.

Salze der Naphtoläthyläthersulfosäure.

1. Ammoniumsalz. Dieses Salz dürfte wohl das schönste unter den vielen prächtig krystallisirenden Salzen unserer Säure sein. Es ist in siedendem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Beim langsamen Erkalten heisser Lösungen schiesst es in prachtvollen, glasklaren Tafeln mit spiegelglänzenden, wohlausgebildeten Flächen an. Diese Krystalle scheinen dem rhombischen System anzugehören und aus einer Combination des Prismas mit der Pyramide und den besonders stark entwickelten Seitenflächen zu bestehen.

Die Krystalle sind wasserfrei. Sie lassen sich auf 105° erhitzen, ohne sich zu verändern.

Der Ammoniakgehalt wurde durch Austreiben mit Kalilauge und Titriren ermittelt. 1.321 g Substanz verbrauchten 4.9 ccm *n.*-Schwefelsäure.

$C_{10}H_6{<}^{OC_2H_5}_{SO_3.NH_4}$. Ber. NH_3 6.32. Gef. NH_3 6.30.

0.1441 g Sbst.: 0.0833 g H_2O, 0.2791 g CO_2.

Ber. H 5.58, C 53.53.
Gef. » 6.42, » 52.82.

2. Kaliumsalz. Dieses Salz ist in seinen Löslichkeitsverhältnissen dem Ammoniumsalz ähnlich. Es krystallisirt aus heissen Lösungen ebenfalls in Tafeln, welche aber niemals so schön ausgebildet sind, wie die des Ammoniumsalzes. Diese Krystalle sind luftbeständig, verwittern aber im Exsiccator unter Abgabe eines Moleküles Krystallwasser.

1.0830 g Salz verloren im Exsiccator 0.0631 g.

$C_{10}H_6{<}^{OC_2H_5}_{SO_3K} + H_2O$. Ber. H_2O 5.84. Gef. H_2O 5.84.

0.4955 g (bei 115° getrocknetes Salz): 0.1450 g K_2SO_4. — 0.2370 g Sbst.: 0.0715 g K_2SO_4.

$C_{10}H_6{<}^{OC_2H_5}_{SO_3K}$. Ber. K 13.45. Gef. K 13.14, 13.54.

3. Natriumsalz. Dieses schon von Heermann dargestellte Salz zeigt ein eigenartiges Verhalten, welches von dem genannten Forscher übersehen worden ist. Lässt man es nämlich aus seiner heissen Lösung durch Abkühlen krystallisiren, so scheidet es sich zunächst in wasserklaren rechteckigen Tafeln ab, welche mitunter in Folge ihrer sehr geringen Dicke in den prächtigsten Farben irisiren. Aber noch ehe die Flüssigkeit vollkommen erkaltet und die Krystallisation beendet ist, verwandeln sich diese Tafeln plötzlich in Drusen, aus denen lange, sechsseitige Prismen hervorwachsen. Diese Umwandlung erfolgt unter Wasseraufnahme. Man kann die Prismen sehr schön ausgebildet erhalten, wenn man eine gesättigte Lösung des Salzes in der Kälte verdunsten lässt. Die aus der Mutterlauge herausgefischten Krystalle beginnen nach dem Abtrocknen mit Filtrirpapier sofort zu verwittern.

1.9513 g dieser Prismen verloren im Exsiccator 0.4864 g.

$C_{10}H_6{<}^{OC_2H_5}_{SO_3Na} + 5H_2O$. Ber. H_2O 24.73. Gef. H_2O 24.93.

Dieses Salz enthält also 5 Moleküle Krystallwasser.

0.4208 g des wasserfreien Salzes lieferte 0.1088 g Na_2SO_4.

$C_{10}H_6{<}^{OC_2H_5}_{SO_3Na}$. Ber. Na 8.39. Gef. Na 8.38.

Die geschilderten Erscheinungen treten nur auf, wenn die Lösungen des Natriumsalzes frei sind von anderen Salzen. Aus Lösungen, welche Soda oder Kochsalz enthalten, krystallisirt das Natriumsalz in glänzenden Blättchen, welche nicht verwittern, sondern wasserfrei zu sein scheinen. Eine Analyse wurde nicht vorgenommen, da dem Salz offenbar die in der Mutterlauge vorhandenen fremden Salze anhaften müssen. Dieses Salz ist es, welches Heermann beim Aussalzen der Lösung des Sulfirungsgemisches mittels Kochsalz erhielt.

4. Das Baryumsalz wird am besten durch Wechselzersetzung erhalten. Es ist in heissem Wasser sehr schwer, in kaltem so gut wie unlöslich und scheidet sich beim Zusatz von Chlorbaryum zu der

heissen Lösung eines der Alkalisalze in Form schneeweisser, perlglänzender Blättchen aus. Dieses Salz ist schon von Heermann hergestellt und analysirt worden. Wir können aber die Angabe dieses Forschers, dass das Salz wasserfrei sei, nicht bestätigen. Allerdings lässt sich der Wassergehalt nicht direct bestimmen, da das Salz bei 70° noch kaum an Gewicht verliert, bei 80° aber schon deutlich sich zu zersetzen beginnt. Dagegen haben mehrfach und mit übereinstimmenden Resultaten wiederholte Baryumbestimmungen uns keinen Zweifel daran gelassen, dass das Salz 1 Mol. Krystallwasser enthält.

0.2288 g Sbst.: 0.0810 g $BaSO_4$. — 0.3122 g Sbst.: 0.1100 g $BaSO_4$. — 0.2761 g Sbst.: 0.0979 g $BaSO_4$. — 0.2441 g Sbst.: 0.0863 g $BaSO_4$.

$\left(C_{10}H_6{<}\begin{matrix}OC_2H_5\\SO_3-\end{matrix}\right)_2 Ba + H_2O$. Ber. Ba 20.85.
Gef. » 20.82, 20.72, 20.85, 20.78.

5. Strontiumsalz. Dasselbe ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in rechteckigen Täfelchen, bei welchen oft zwei Ecken abgeschrägt sind. Mitunter ist die Abschrägung ungleich stark an den beiden Ecken, sodass eine dreiseitige oder trapezoïdische Gestalt der Täfelchen zu Stande kommt.

Auch dieses Salz lässt sich, ganz ebenso wie das Baryumsalz, längere Zeit auf 70—80° erhitzen, ohne sein Krystallwasser zu verlieren; bei 85° dagegen tritt totaler Zerfall unter Abspaltung von Naphtoläthyläther ein. Dagegen zeigt der gefundene Strontiumgehalt ganz unzweideutig das Vorhandensein von 2 Mol. Krystallwasser an.

0.2313 g Sbst.: 0.0677 g $SrSO_4$. — 0.3685 g Sbst.: 0.1081 g $SrSO_4$. — 0.1606 g Sbst.: 0.0470 g $SrSO_4$.

$\left(C_{10}H_6{<}\begin{matrix}OC_2H_5\\SO_3-\end{matrix}\right)_2 Sr + 2H_2O$. Ber. Sr 14.0.
Gef. » 13.97, 14.00, 13.96.

Chlorid der Naphtoläthyläthersulfosäure. Durch Verreiben des getrockneten Kaliumsalzes mit der theoretischen Menge Phosphorpentachlorid entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur in glatter Weise das Chlorid der Säure, welches, da es von Wasser weder gelöst noch angegriffen wird, durch Ausziehen des Reactionsgemisches mit Wasser isolirt und nach dem Trocknen aus Aethyläther oder Ligroïn umkrystallisirt werden kann. Aus 29 g des Kaliumsalzes wurden auf diese Weise 19 g oder 70 pCt. der Theorie des völlig reinen Chlorides erhalten. Dasselbe krystallisirt in sechsseitigen Tafeln von blassgelblicher Farbe und vom Schmp. 101°.

0.2141 g Sbst.: 0.1132 g AgCl, 0.1843 g $BaSO_4$. — 0.2464 g Sbst.: 0.1304 g AgCl, 0.2129 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_6{<}\begin{matrix}OC_2H_5\\SO_2Cl\end{matrix}$ Ber. Cl 13.09, S 11.84.
Gef. » 13.05, 13.06, » 11.82, 11.86.

Amid der Naphtoläthyläthersulfosäure. Durch inniges Zerreiben von 2 Th. des Chlorides mit 3 Th. Ammoniumcarbonat und vorsichtiges Erwärmen des Gemisches entsteht in normaler Weise

das Amid, welches mit Wasser und Aether ausgewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt wird. Es bildet schöne, derbe, reinweisse Nadeln vom Schmp. 167°.

0.2174 g Sbst.: 10.8 ccm N (19.5°, 762 mm). — 0.1598 g Sbst.: 7.8 ccm N (19.5°, 762 mm).

$C_{10}H_6{<}^{OC_2H_5}_{SO_2.NH_2}$. Ber. N 5.57. Gef. N 5.71, 5.61.

Anilid der Naphtoläthyläthersulfosäure. Dasselbe wurde durch Erhitzen des Chlorides mit der anderthalbfachen Menge Anilin bis zur völligen Lösung, Ausfällen und Waschen mit verdünntem Alkohol und Krystallisation aus starkem Alkohol in flachen, langen Nadeln vom Schmp. 178° erhalten.

0.2004 g Sbst.: 7.9 ccm N (23°, 766 mm). — 0.2106 g Sbst.: 8.3 ccm N (21°, 763 mm).

$C_{10}H_6{<}^{OCH}_{SO_2.NH.C_6H_5}$. Ber. N 4.28. Gef. N 4.46, 4.49.

Ester der Naphtoläthyläthersulfosäure. Im Gegensatze zu vielen anderen Sulfosäuren, deren Ester sich nur schwierig herstellen lassen, liefert die Naphtoläthyläthersulfosäure mit grösster Leichtigkeit den zugehörigen Aethyl- und Methyl-Ester, wenn man ihr Chlorid in der geringsten erforderlichen Menge absoluten Aethyl- oder Methyl-Alkohols kochend löst und die Lösung langsam erkalten lässt. Die Ester scheiden sich ab und können durch Umkrystallisiren aus dem zugehörigen Alkohol rein erhalten werden.

Aethylester. Lange, dreikantige Säulen. Schmp. 102—103°.

0.1918 g Sbst.: 0.1602 g $BaSO_4$ (nach Carius). — 0.2904 g Sbst.: 0.6379 g CO_2, 0.1577 g H_2O.

$C_{10}H_6{<}^{OC_2H_5}_{SO_2.OC_2H_5}$ Ber. S 11.43, C 60.00, H 5.71. Gef. » 11.47, » 59.92, » 6.05.

Methylester. Farblose Blätter vom Schmp. 105—106°.

0.2314 g Sbst.: 0.2029 g $BaSO_4$. — 0.2551 g Sbst.: 0.5432 g CO_2, 0.1283 g H_2O.

$C_{10}H_6{<}^{OC_2H_5}_{SO_2.OCH_3}$ Ber. S 12.03, C 58.64, H 5.26. Gef. » 12.04, » 58.08, » 5.58.

Wenn man die krystallisirte freie Naphtoläthyläthersulfosäure mit Essigsäureanhydrid übergiesst, wobei man von dem Letzteren am besten die vierfache Menge verwendet, so lösen sich die Krystalle der Säure ziemlich rasch und unter merklicher Erwärmung auf. Beim ruhigen Stehen der Lösung in einem wohlverschlossenen Gefässe scheiden sich dicke, durchsichtige Krystalle aus. Nach 1—2 Tagen ist ihre Bildung beendigt. Diese Krystalle werden am besten nur durch Abpressen von der Mutterlauge befreit, da sie durch die meisten Lösungsmittel, insbesondere durch Wasser und Alkohol, zersetzt werden. Auch beim Erwärmen des Körpers findet Zersetzung statt.

Diese eigenartige Substanz erwies sich bei der näheren Untersuchung als das gemischte Anhydrid der Essig- und Naphtoläthyläthersulfo-Säure. Seine Bildung kommt dadurch zu Stande, dass das Essigsäureanhydrid der freien Sulfosäure nicht nur ihr Krystallwasser entzieht, sondern sogar auf die Sulfoxylgruppen zweier Moleküle der Säure wasserabspaltend wirkt, wobei zunächst das Anhydrid der Sulfosäure selbst gebildet werden mag, welches dann mit einem weiteren Molekül Essigsäureanhydrid zu dem gemischten Anhydrid sich umsetzt.

Diese Reaction ist, so viel uns bekannt, das erste Beispiel einer Anhydridbildung bei Sulfosäuren, welche der Theorie nach vollkommen möglich ist, aber noch weniger willig einzutreten scheint als die Veresterung dieser Säuren.

Die Zusammensetzung des Körpers entspricht der oben gemachten Annahme. Sie wurde durch zwei Schwefelbestimmungen controllirt.

0.2482 g Sbst.: 0.1965 g $BaSO_4$. — 0.1286 g Sbst.: 0.1024 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_6 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ SO_2.O.CO.CH_3 \end{matrix}$. Ber. S 10.89. Gef. S 10.88, 10.93.

Ein Körper von der angenommenen Zusammensetzung muss natürlich durch Wasser in Essigsäure und Naphtoläthyläthersulfosäure zerlegt werden. Die Menge der gebildeten Säuren lässt sich genau berechnen, ebenso wie die Menge Normalalkali, welche zu ihrer Absättigung erforderlich sein muss. Bei drei Versuchen, bei welchen abgewogene Mengen der Substanz mit Wasser zersetzt und dann alsbald mit frischer Kalilauge von bekanntem Gehalt unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indicator titrirt wurden, wurde die nachfolgende Uebereinstimmung mit der Theorie erzielt:

Für 0.2385, 0.3573, 0.4847 g Sbst.:

Ber. ccm Lauge: 16.64, 24.9, 33.8.

Gef. » » 16.6, 24.9, 33.15.

Die zur Titration benutzte Kalilauge enthielt im ccm 0.005468 g KOH.

Sehr eigenartig ist auch das Verhalten dieses gemischten Anhydrides beim einfachen Stehen an der Luft. Dabei nimmt dasselbe zunächst fortwährend an Gewicht ab, indem es einen starken Geruch nach Essigsäureanhydrid (nicht etwa nach Essigsäure, wie man vielleicht erwarten könnte) verbreitet. Gleichzeitig färbt sich der Rückstand auf dem Uhrglase grau-grünlich. Nach einiger Zeit erreicht die Gewichtsabnahme ihr Maximum, der Geruch nach Essigsäureanhydrid hört vollständig auf, und nun beginnt eine Gewichtszunahme, wobei die Substanz wieder vollkommen weiss wird. Das Gewicht wird constant, wenn es etwa 2 pCt. weniger als das der ursprünglich angewandten Substanz beträgt. Der Inhalt des Uhrglases besteht dann aus der vollkommen reinen, den ursprünglichen Gehalt von 2 Mol.

Krystallwasser aufweisenden Naphtoläthyläthersulfosäure. Da die durch allmähliches Verwittern der krystallwasserhaltigen Säure im Exsiccator darstellbare wasserfreie Säure schneeweiss ist, so liegt die Vermuthung nahe, dass die bei der freiwilligen Zersetzung des gemischten Anhydrides intermediär entstehende grüne Substanz das Anhydrid der Naphtoläthyläthersulfosäure ist, doch wollen wir dies nicht mit Bestimmtheit behaupten.

Ein recht eigenthümliches und je nach den obwaltenden Versuchsbedingungen verschiedenartiges Verhalten zeigt die Naphtoläthyläthersulfosäure gegen primäre aromatische Amine.

Bei gelindem Erwärmen der mit überschüssigem Anilin übergossenen, krystallisirten, freien Säure löst dieselbe sich auf, und es entsteht ihr Anilinsalz, welches nicht näher untersucht worden ist. Dasselbe entsteht auch, unter Entweichen von Ammoniak, wenn man das oben beschriebene, schön krystallisirende, wasserfreie Ammoniumsalz der Säure in seinem doppelten Gewicht Anilin durch kurzes Erwärmen auf etwa 120° auflöst.

Erhitzt man eine derartige Lösung etwa eine Viertelstunde bis zum Sieden, so bleibt sie klar, aber sie enthält nunmehr das Anilinsalz der Phenylnaphthionsäure, welche sich durch Uebersäuern des Reactionsgemisches mit verdünnter Salzsäure in Form weisser Krystalle abscheiden lässt.

Diese Säure ist bereits bekannt. Sie bildet sich nach dem in dem D. R.-P. 70349 der Farbenfabriken vorm. F. Bayer angegebenen Verfahren durch längeres Erhitzen von Naphthionsäure mit Anilin und salzsaurem Anilin. Doch wird sie nach diesem Verfahren nur mit schlechten Ausbeuten und durch einen hartnäckig anhaftenden, violetten Farbstoff verunreinigt erhalten, sodass ihre Herstellung aus der Naphtoläthersulfosäure entschieden vorzuziehen ist. Die Säure ist von Carlicsek[1]) näher untersucht worden. Unser Product stimmte in jeder Hinsicht mit dem von ihm beschriebenen überein.

Zur Analyse wurde die bei 115—120° getrocknete freie Säure benutzt.

0.2090 g Sbst.: 8.8 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{10}H_6{<}^{NH.C_6H_5}_{SO_3H}$. Ber. N 4.69. Gef. N 4.85.

Erhitzt man die wie oben angegeben bereitete Anilinlösung längere Zeit zum Sieden, so trübt sie sich und scheidet ein schweres, weisses Krystallmehl aus. Dasselbe erwies sich als das Anilinsalz der Sulfanilsäure. In der Mutterlauge lässt sich unschwer α-Naphtylphenylamin nachweisen. Es hat somit eine Wanderung der Sulfogruppe

[1]) Inaugural-Dissertation, Freiburg i. d. Schweiz.

vom Naphtylphenylamin zum Anilin stattgefunden. Diese Reaction ist vermuthlich auch der Grund, weshalb bei der Phenylirung der Naphthionsäure nach dem patentirten Verfahren die Ausbeuten so gering ausfallen.

Noch anders verläuft die Reaction, wenn man Naphtolätbyläthersulfosäure oder ihr Ammoniumsalz mit Anilin übergiesst und sofort bis zum Sieden des Letzteren erhitzt. In diesem Falle wandert die Sulfogruppe ohne Weiteres zum Anilin, es scheidet sich sulfanilsaures Anilin in reichlicher Menge in weissen Krystallen aus, und beim Auflösen des von diesen abgesogenen Oeles in verdünnter Salzsäure bleibt ein öliger Rückstand, welcher fast ganz aus Naphtoläthyläther besteht. Die langsam verlaufende Bildung von Phenylnaphthionsäure hat keine Zeit gehabt, sich zu vollziehen.

Wir haben diese Versuche auch unter Anwendung von Paratoluidin an Stelle von Anilin wiederholt. Dasselbe wirkt in genau derselben Weise wie Anilin. Die dabei erhaltene Paratolylnaphthionsäure ist noch unbekannt. Sie scheidet sich beim Ansäuern des Reactionsgemisches mit verdünnter Salzsäure in Form einer dicken Gallerte aus, welche sich bei einigem Stehen freiwillig in schöne, weisse Nadeln verwandelt. Durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Wiederausfällen, wobei zunächst immer Gallertbildung eintritt, konnte sie rein erhalten werden. Schliesslich wurde sie noch aus siedendem Wasser umkrystallisirt, in welchem sie schwer löslich ist. Sie bildet lange, schmale, rechteckige Tafeln vom Schmp. 194° und ist krystallwasserfrei.

0.3005 g Sbst.: 11.7 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{10}H_6{<}^{NH.C_6H_4.CH_3}_{SO_3H}$. Ber. N 4.47. Gef. N 4.413.

Am interessantesten ist das Verhalten der Naphtoläthyläthersulfosäure gegen Salpetersäure. Ueber dasselbe hat bereits Heermann (a. a. O.) Mittheilungen gemacht, welche die erste Veranlassung zur Anstellung der hier beschriebenen Beobachtungen waren, sich aber als durchaus unrichtig erwiesen haben.

Der so leicht zugängliche Naphtoläthyläther lässt sich nämlich, wie dies überhaupt mit den Aethern der Phenole der Fall zu sein pflegt, nur schwierig nitriren. Mit den in der Technik üblichen Nitrirungsmitteln (Salpeterschwefelsäuren von verschiedener Zusammensetzung und Concentration) ist uns die Herstellung des Mononitroderivates überhaupt nicht gelungen, selbst dann nicht, wenn der Aether vorher mit gegen Salpetersäure unempfindlichen Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe stark verdünnt wurde.

Benutzt man den beim Arbeiten in grossem Maassstabe wenig geeigneten Eisessig als Verdünnungsmittel, so ist das Hauptproduct der

Reaction allerdings der so schön krystallisirende Para-Nitro-Naphtoläthyläther; derselbe entsteht aber keineswegs »fast ausschliesslich«, wie Grandmougin und Michel a. a. O. angeben, sondern die beste Ausbeute, welche wir bei vorsichtigstem Arbeiten haben erzielen können, betrug 65 pCt. der Theorie an rohem Nitroderivat. Etwas mehr desselben mag noch in der Eisessig-Mutterlauge gelöst enthalten sein, lässt sich aber aus derselben wegen der begleitenden Isomeren nur sehr schwer isoliren. Auch das bei der Nitrirung nach Heermann's Vorschrift direct Ausgeschiedene ist keineswegs rein, sondern bedarf vielmaliger Krystallisation aus Eisessig, ehe der für die reine Substanz charakteristische Schmelzpunkt von 116° erreicht wird.

Unter diesen Umständen erschien eine Angabe Heermann's[1]) von Interesse, der zufolge sich die Naphtoläthyläthersulfosäure genau so verhalten sollte wie die Sulfosäuren des nicht äthylirten Naphtols, indem sie sich nämlich selbst mit der verdünntesten Salpetersäure glatt unter Ersatz der Sulfo- durch die Nitro-Gruppe in den nitrirten Aether verwandele. Dabei bildet sich, sagt Heermann, »bei Anwendung der berechneten Menge der Salpetersäure der $\alpha_1\alpha_2$-Nitronaphtoläther, bei überschüssiger Salpetersäure entsteht, wie zu erwarten war, der $\alpha_1\beta_2\alpha_2$-Dinitronaphtoläther, je nach Umständen allein oder in Begleitung der Mononitroverbindung.«

Da sich, wie oben gezeigt worden ist, die Parasulfosäure des Naphtoläthyläthers mit der grössten Leichtigkeit und mit guten Ausbeuten sehr rein herstellen lässt, so schien in den citirten, so bestimmten Angaben Heermann's eine einfache und bequeme Methode zur glatten Darstellung der Nitroderivate unseres Aethers gegeben zu sein. Desto mehr überraschte es uns, bei der Durchführung der zu ihrer Erprobung angestellten Versuche auf ganz unerwartete Schwierigkeiten zu stossen.

Das Mononitroderivat erhielten wir zunächst überhaupt nicht, weder bei Anwendung der berechneten Menge Salpetersäure, noch beim Heruntergehen unter dieselbe. Zwar trüben sich Lösungen der freien Sulfosäure sowohl wie ihrer Salze beim Zusatz selbst geringer Mengen von Salpetersäure je nach der Temperatur entweder sofort oder doch nach kurzer Zeit und scheiden gelb gefärbte, zunächst meist ölige, aber bald krystallinisch erstarrende Niederschläge aus, welche aber selbst beim Umkrystallisiren entweder gar kein Mononitronaphtolderivat geben oder nur geringe Mengen desselben. Dagegen liess sich in den meisten Fällen sehr leicht ein Körper isoliren, der den zwar etwas unscharfen, aber constanten Schmp. 86—87° zeigte und auch sonst dem Aethyläther des Dinitronaphtols glich, für welchen

[1]) P. Heermann, Journ. für prakt. Chem. 49, 180.

sein Entdecker, Martius[1]), den Schmp. 88° angegeben hat. Sehr bald aber zeigte es sich, dass doch nicht dieser Aether vorlag, sondern dass das, was Heermann und auch wir zunächst dafür gehalten hatten, eine merkwürdige Molekularverbindung von Mononitronaphtoläthyläther mit (nicht veräthertem) Dinitronaphtol ist. Durch blosses Aufkochen mit ganz verdünntem Ammoniak lässt sich dieselbe in ihre Bestandtheile spalten: das Dinitronaphtol geht als Ammoniumsalz in Lösung, und das ungelöst Zurückbleibende ist der gesuchte Mononitroäther in reinem Zustande, aber freilich in einer Ausbeute, welche kaum die Hälfte dessen beträgt, was erhalten werden müsste, wenn die Angaben Heermann's richtig wären.

In diesem Verlaufe der Reaction bringen die verschiedensten Abänderungen der Mengen-, Concentrations- und Temperatur-Verhältnisse keine wesentlichen Unterschiede hervor; erst bei längerem Erhitzen oder bei Anwendung von viel Salpetersäure gewinnt die Bildung von Dinitronaphtol die Oberhand, und schliesslich tritt auch die Bildung harziger Schmieren auf, wie sie so häufig bei der Forcirung von Nitrirungsprocessen beobachtet werden.

Die nähere Erforschung dieser Vorgänge schien uns ein allgemeineres Interesse darzubieten; wir haben uns daher damit beschäftigt, festzustellen, welches wohl der Grund dieser gleichzeitigen Bildung zweier so heterogener Abkömmlinge des Naphtoläthyläthers sein mag. Es ist uns gelungen, den Mechanismus der Reaction einigermaassen klarzulegen.

Wir haben uns zunächst bemüht, Zusätze zu dem Reactionsgemisch aufzufinden, welche in irgend einer Weise verändernd auf den Gang der Reaction einwirken. Einen solchen Zusatz haben wir im Harnstoff gefunden, welcher bei Einhaltung passender Concentrations- und Temperatur-Verhältnisse die Bildung von Dinitronaphtol fast vollkommen verhindert. Selbst geringe Mengen von Harnstoff bewirken, dass sich aus dem Nitrirungsgemisch, so sehr die Salpetersäure auch im Ueberschuss vorhanden sein mag, nur noch fast reiner Mononitronaphtoläthyläther ausscheidet, der an heisses, verdünntes Ammoniak höchstens Spuren von Martinsgelb abgiebt und nach einmaliger Krystallisation aus Eisessig vollkommen rein ist. Aber die Ausbeute an diesem Product wird durch den Harnstoffzusatz nicht im Geringsten gesteigert. Es tritt vielmehr an Stelle des verschwundenen Dinitronaphtols ein anderes Reactionsproduct auf, welches in der Salpetersäure gelöst bleibt und dessen Isolirung uns schliesslich auch gelungen

[1]) Martius, Zeitschr. für Chem. 1868, 82. — Heermann, welcher das gleiche Product auch durch directe Nitrirung des Naphtoläthyläthers erhalten hat, fand für den ganz reinen Körper den Schmp. 92—93°.

ist. Dieses Product ist nichts anderes als die bisher unbekannte Orthonitro-Naphtoläthylätherparasulfosäure.

Aus diesen Beobachtungen ergiebt es sich, dass sich die Naphtoläthyläthersulfosäure dem nitrirenden Einfluss der Salpetersäure gegenüber fast genau so verhält wie der nicht sulfirte Naphtoläthyläther selbst: Mit etwas verändertem Mengenverhältniss der entstehenden Derivate geht ein Theil der eintretenden Nitrogruppen in die Ortho-, ein anderer in die Para-Stellung zu der vorhandenen Aethoxylgruppe. Wo Letzteres geschehen soll, wird die vorhandene Sulfogruppe verdrängt; die mässige Verschiebung in den Mengenverhältnissen der entstehenden Ortho- und Para-Abkömmlinge (dieselbe beträgt 15—20 pCt.) beweist uns, dass im vorliegenden Falle die Verdrängung der Sulfogruppe einen Energieaufwand erfordert, welcher nur wenig verschieden von dem zum Ersatz eines Wasserstoffatomes aufzuwendenden ist. Diese Thatsache ist interessant im Hinblick darauf, dass wir doch wohl überhaupt die gleichzeitige Entstehung von mehreren Isomeren bei Substitutionsvorgängen als einen dynamischen Vorgang werden auffassen müssen, der in einem irgendwie gearteten Ausgleich der bei den neben einander verlaufenden Reactionen auftretenden Wärmetönungen seine Erklärung findet.

Es würde zu weit führen, hier die zahllosen Versuche zu schildern, welche in steter Abänderung der Reactionsbedingungen schliesslich zu dem vorstehend resümirten Resultate führten; es wird genügen, an einem Beispiel die befolgte Arbeitsweise zu schildern.

In 60 ccm einer von niederen Stickstoffoxyden möglichst befreiten Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.45, welche sich in einem weit- und kurz-halsigen Kolben befinden, werden 5 g Harnstoff durch gelindes Erwärmen gelöst. Nun wird in Eis auf etwa 3° abgekühlt, dann trägt man portionenweise ein feinpulveriges Gemisch aus 30 g des scharf getrockneten Kaliumsalzes der Sulfosäure mit 2 g Natriumbicarbonat ein. Durch letzteren Zusatz wird bewirkt, dass das eingetragene Salz sich nicht zusammenballt, sondern durch die eintretende Kohlensäure-Entwickelung sofort in der Säure vertheilt wird, was für ein gutes Gelingen der Operation sehr wichtig ist. Die Nitrirung setzt sofort energisch ein. Durch gelegentliches Kühlen in Eiswasser sorgt man dafür, dass die Temperatur des Gemisches stets zwischen 10° und 15° verbleibt, erst ganz zum Schluss kann man sie etwas höher steigen lassen, um sicher zu sein, dass keine unveränderte Sulfosäure zurückbleibt.

Das Reactionsgemisch bildet einen blassgelben Brei, welcher durch Einwerfen von Eisstücken so verdünnt wird, dass das Ausgeschiedene sich bequem absaugen lässt. Die ersten Waschwässer werden mit dem Filtrat vereinigt. Dann wird noch mit heissem verdünntem Ammoniak ausgewaschen, wodurch nur eine ganz schwache und beim

Nachwaschen mit heissem Wasser alsbald verschwindende Orangefärbung entstehen darf. Das völlig neutral gewaschene Product wiegt nach dem Trocknen 9 g und besteht aus fast ganz reinem Paranitro-Naphtoläthyläther.

Die sauren Filtrate betragen etwa 300 ccm und werden mit 60 g Chlorkalium versetzt, welches sich in der sauren Lösung sehr leicht auflöst und die vorhandene Orthonitro-Sulfosäure in ihr Kaliumsalz verwandelt. Auf dieses wirkt dann der Ueberschuss des Chlorkaliums aussalzend ein, sodass sich binnen 12—24 Stunden die Gesammtmenge des *o*-nitro-*α*-naphtoläthyläther-*p*-sulfosauren Kaliums in Krystallen abscheidet. Da das Salz in kaltem Wasser nicht sehr löslich ist, so kann man es recht gut auswaschen. Es werden etwa 14 g des trocknen Salzes erhalten.

Aus siedendem Wasser mehrfach umkrystallisirt, wird dieses neue Kaliumsalz im Zustande vollendeter Reinheit und in Form von sehr schön ausgebildeten, oft sehr grossen und dicken Tafeln und Prismen von blass honiggelber Farbe erhalten.

Das Salz enthält $^1/_2$ Molekül Krystallwasser.

0.6796 g Sbst. verloren bei 108—110° 0.0181 g. — 0.2861 g des entwässerten Salzes gaben 0.0725 g K_2SO_4. — 0.2300 g des entwässerten Salzes gaben 8.5 ccm N (21°, 759 mm).

$C_{10}H_5(OC_2H_5)(NO_2)(SO_3K) + {}^1/_2\,H_2O$. Ber. H_2O 2.61. Gef. H_2O 2.66.

$C_{10}H_5(OC_2H_5)(NO_2)(SO_3K)$. Ber. K 11.64, N 4.18. Gef. » 11.40, » 4.19.

Die sonstigen Salze dieser Säure bieten irgend welches Interesse nicht dar. So weit es festgestellt werden konnte, sind sie insgesammt in Wasser ziemlich leicht löslich und gut krystallisirbar.

Die Constitution der Säure ergiebt sich ohne Weiteres aus ihrem Verhalten bei der Hydrolyse. Erhitzt man das Kaliumsalz mit rauchender Salzsäure 2 Stunden lang auf 150—160°, so entweicht beim Oeffnen des Rohres Chloräthyl in Strömen. Der Rohrinhalt wurde mit Wasserdampf übergetrieben und lieferte dabei ein Destillat, welches, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, grünlich gelbe Nadeln vom Schmp. 128° bildete. Dieselben sind nichts anderes, als das bekannte 2-Nitro-*α*-naphtol.

0.1313 g Sbst.: 8.55 ccm N (17°, 760 mm).

$C_{10}H_6(NO_2)(OH)$. Ber. N 7.41. Gef. N 7.50.

Die Hydrolyse lässt sich auch lediglich auf die Aethoxylgruppe beschränken, wenn man sie mit Hülfe von starker Kalilauge vornimmt. In solcher ist das oben beschriebene Kaliumsalz so gut wie unlöslich. Beim Kochen aber löst es sich allmählich auf, wobei

Alkohol entweicht. Aus der erhaltenen, tieforangerothen, vollkommen klaren Lösung (eine Trübung in der Wärme würde die Gegenwart von unverändertem naphtoläthyläthersulfosaurem Salz verrathen, welches auch in heisser starker Kalilauge unlöslich ist und von derselben auch nicht verseift wird) scheiden sich beim Erkalten je nach der Concentration orangegelbe, seidenglänzende Nadeln oder dicke Prismen und Tafeln vom Aussehen des Kaliumbichromats ab. Dieselben sind das Kaliumsalz der 2-Nitronaphtol-4-sulfosäure. Dasselbe lässt sich aus Wasser, in welchem es sehr löslich ist, unzersetzt umkrystallisiren. Seine Lösung reagirt vollkommen neutral. Es ist das normale (Di-) Kaliumsalz. Durch Zusatz von Essigsäure zu seiner tieforangegelben Lösung wird dieselbe viel heller und scheidet lange, citronengelbe Nadeln des sauren (Mono-) Kaliumsalzes aus.

Die Lösung des normalen Salzes setzt sich mit Lösungen der meisten Metallsalze um und liefert die entsprechenden Metallsalze der Nitronaphtolsulfosäure, welche sich durch Schwerlöslichkeit, grosse Krystallisationsfähigkeit und dadurch auszeichnen, dass viele von ihnen beim Aufkochen mit der Mutterlauge, aus der sie sich abgeschieden haben, einen Theil ihres Krystallwassers verlieren und dabei ihre zunächst orangegelbe Farbe in Scharlachroth verwandeln. Das Calciumsalz thut dies erst beim Erhitzen auf über 100° im Trockenschrank. Das scharlachrothe Bleisalz ist auch in siedendem Wasser ganz unlöslich, das Baryumsalz sehr schwer löslich. Von Letzterem sei die Analyse angeführt.

Das Salz enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches sich aber ohne völlige Zersetzung der Substanz nicht austreiben lässt.

0.1571 g Sbst.: 0.0857 g $BaSO_4$. — 0.3246 g Sbst.: 9.2 ccm N (20°, 763 mm).

$C_{10}H_5\begin{cases}O\\NO_2\\SO_3\end{cases}Ba + H_2O$. Ber. Ba 32.47, N 3.32.
Gef. » 32.42, » 3.23.

Beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck liefert das oben beschriebene Kaliumsalz ganz glatt das schon erwähnte 2-Nitro-α-naphtol vom Schmp. 128°.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Nitronaphtoläthyläthersulfosäure in ihren beiden Seitenketten hydrolysirt wird, ist offenbar der Grund dafür, dass die Wirkung der Salpetersäure ohne Harnstoffzusatz bei der Nitrirung nicht stehen bleibt, sondern bis zur Bildung des Orthonitronaphtols fortschreitet, welches schliesslich seinerseits, wie bekannt, mit grösster Leichtigkeit in Dinitronaphtol übergeführt wird.

Nicht nur hydrolytisch wirkenden, sondern auch anderen Reagentien gegenüber erweist sich die Nitronaphtoläthyläthersulfosäure als ein äusserst reactionsfähiger Körper. Mit starkem Ammoniak gekocht, liefert sie die entsprechende Nitronaphtylaminsulfosäure, mit Anilin

erwärmt Nitrophenylnaphtylaminsulfosäure. Beide sind sehr schön krystallisirende Substanzen von intensiv orangegelber Farbe.

Auch die Reduction der Nitronaphtoläthyläthersulfosäure gelingt leicht und führt zu einer wohlcharakterisirten Verbindung, welche offenbar ein Abkömmling des β-Naphtylamins ist.

Ueber diese und andere Abkömmlinge des Naphtoläthyläthers eingehender zu berichten, muss einer späteren Gelegenheit vorbehalten bleiben.

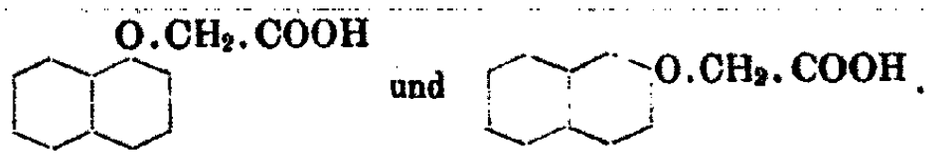
Techn.-chem. Laborat. der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.
August 1901.

---

484. Fritz Spitzer: Ueber β-Naphtoxyessigsäure und einige ihrer Derivate.

(Eingegangen am 15. August 1901.)

Lässt man Monochloressigsäure auf Alkoholate einwirken, so entsteht eine Reihe substituirter Essigsäuren, deren Bildung und Verhalten zuerst von W. Heintz[1]) studirt worden ist. Der erste Versuch, auch die Naphtole in den Kreis dieser Untersuchungen hineinzuziehen, wurde von Spica gemacht. Das Resultat seiner Beobachtungen hat er in der Gazzetta chimica italiana 10, 340 veröffentlicht. Danach gelang es ihm, indem er äquimolekulare Mengen von Naphtol und Chloressigsäure im Oelbade zum Schmelzen brachte und dann auf 1 Gwthl. der Mischung 2 Gwthle. einer 35-procentigen Kalilauge zufügte, eine α- resp. β-Naphtoxyessigsäure herzustellen, zwei Körper, in denen das Naphtyl mit dem Rest der Essigsäure in der α- oder β-Stellung ätherartig mit einander verbunden ist:



Die Letztere von beiden wurde zum Gegenstande eingehenderer Untersuchungen gemacht.

Das von Spica eingeschlagene Verfahren weist hinsichtlich der Ausbeute wie der Reinheit des Reactionsproductes grosse Mängel auf. Andererseits sind seine Angaben über den näheren Verlauf der Reaction, insbesondere über ihre Geschwindigkeit und die davon abhängige Ausbeute so knapp, dass ein näheres Studium dieser Verhältnisse nicht überflüssig erschien.

---

[1]) Pogg. Ann. 109, 489.

Zu diesem Zweck wurden in einem Rundkolben 14.4 g β-Naphtol in 36 g Kalilauge 1 : 2 gelöst, mit einer wässrigen Lösung von 9.5 g Monochloressigsäure allmählich unter Umschütteln versetzt und mit soviel Wasser verdünnt, dass das Volumen der dunkelbraunen Lösung reichlich $^1/_4$ L betrug. Die angewandten Mengen entsprechen den nach der folgenden Gleichung erforderlichen Molekulargewichten in Decigrammen:

$$C_{10}H_7.OH + CH_2Cl.COOH + 2\,KOH = C_{10}H_7O.CH_2.COOK + KCl + 2\,H_2O.$$

Zur Erwärmung der Lösung wurde der Kolben auf ein Bad siedenden Wassers gestellt. Nach etwa $3^1/_2$-stündigem Erhitzen begann ein weisser Niederschlag, aus kleinen glänzenden Krystallen bestehend, in reichlicher Menge auszufallen. Nach einer weiteren halben Stunde wurde das Erwärmen unterbrochen, da sich der Niederschlag nicht mehr zu vermehren schien. Es wurde nun mit Salzsäure angesäuert, das ausgefallene grünliche Reactionsproduct an der Saugpumpe filtrirt und getrocknet. Es zeigte einen Schmelzpunkt von etwa 135—138°.

Zur Ermittelung der nicht in Reaction getretenen Naphtolmenge wurde die Masse in etwas heissem Wasser aufgeschlämmt, mit Ammoniumcarbonat übersättigt und nach dem Erkalten in kleinen Portionen mit Aether ausgeschüttelt, bis das zurückbleibende Product eine rein weisse Farbe angenommen hatte und eine Probe des Aethers ohne Rückstand verdampfte.

Die tief dunkelgrün gefärbten, ätherischen Auszüge wurden in einem tarirten Glaskolben vereinigt; nach dem Abdampfen des Aethers wurden 4.1 g Naphtol zurückgewonnen, sodass nur etwa 70 pCt. des angewandten Naphtols in Reaction getreten waren.

Bei grösserer Concentration beginnt die Ausscheidung des grauen Körpers bereits unmittelbar nach dem Zusatz der Chloressigsäure, und schon nach ganz kurzer Erwärmung ist die Masse zu einem homogenen Brei erstarrt. Jedoch zeigte es sich, dass, falls die Erwärmung nicht mindestens ebenso lange fortgesetzt wurde wie oben, die Menge des zurückgewonnenen Naphtols bedeutend grösser war. Wurde hingegen die Erwärmung auf 7—8 Stunden ausgedehnt, so ergab sich bei sonst gleicher Behandlung im Wesentlichen dasselbe Resultat wie im ersten Falle.

Mit Hülfe dieser Resultate konnte die Reaction so geleitet werden, dass neben einer bedeutend besseren Ausbeute eine wesentlich höhere Reinheit des Reactionsproductes erzielt wurde. Nachstehend gebe ich die Mengenverhältnisse und Bedingungen, nach denen die zu den folgenden Versuchen erforderlichen Quantitäten β-Naphtoxyessigsäure hergestellt worden sind. In einem Rundkolben werden 100 g β-Naphtol in 360 g Kalilauge (1 : 2) gelöst und mit einer wässrigen Lösung von

95 g Monochloressigsäure versetzt; die dunkelbraune Lösung wird durch Zusatz von Wasser auf ein Volumen von etwa 2 L gebracht und 4 Stunden auf dem Wasserbade unter gelegentlichem Umschütteln erwärmt. Darauf setzt man noch in der Wärme 100 ccm Salzsäure (1.19) hinzu, wodurch die β-Naphtoxyessigsäure in krystallinischer Form ausgefällt wird. Nach dem Erkalten wird das Reactionsproduct abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Dieser graugrüne Rohkörper zeigte einen Schmelzpunkt von 145—150° und wurde in einer Ausbeute von 95 pCt. der Theorie (berechnet auf das angewandte Naphtol) erhalten. Er besass eine für die weitere Verarbeitung hingenügende Reinheit, sodass von einer event. umständlichen Entfernung noch beigemengten Naphtols abgesehen werden konnte.

Die reine β-Naphtoxyessigsäure kann aus dem mit Aether ausgeschüttelten Ammoniumsalz durch Rückwärtszerlegung mit Salzsäure erhalten werden. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in weissen, langgestreckten, glänzenden Prismen vom Schmp. 156°, während Spica einen solchen von 151—152° angiebt. Sie ist mässig löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem, leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure.

0.1876 g Sbst.: 0.4902 g CO_2, 0.0836 g H_2O.

$C_{12}H_{10}O_3$. Ber. C 71.29, H 4.95.
Gef. » 71.24, » 5.09.

In seiner Arbeit schreibt Spica der β-Naphtoxyessigsäure eine gewisse Lichtempfindlichkeit zu und giebt an, dass man sie, besonders in feuchtem Zustande, vor dem Zutritt des Lichtes schützen müsse, da sie sonst eine grüne Farbe annehme. Dass diese Farbenreaction nur mit Unrecht der Säure selbst zugeschrieben wird, vielmehr eine Folge noch vorhandener Verunreinigungen ist, ergiebt sich daraus, dass erhebliche Mengen der auf angegebene Weise gereinigten Säure trotz ungehinderten Zutritts von Luft und Licht weder in Lösung noch in feuchtem oder trocknem festem Zustande die geringste Farbenänderung gezeigt haben.

Salze, Aethylester und Amid sind von Spica dargestellt worden.

II. Verhalten der β-Naphtoxyessigsäure gegen Salpetersäure.

1. α_1-Nitro-β_1-naphtoxyessigsäure.

Zur Herstellung eines Nitroderivates der oben beschriebenen Säure findet sich in der Literatur die Angabe eines Patentes der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik (Pt. Kl. 22, No. 58614); danach entsteht α-Nitro-β-naphtoxyessigsäure, wenn 1 kg β-Naphtoxyessigsäure unter Umrühren in 3 L Salpetersäure von 40° Bé. bei 15—20° eingetragen und die Mischung noch etwa 12 Stunden lang bei gleicher Temperatur weitergerührt wird.

Eine Reihe von Versuchen, welche in dieser Richtung unternommen wurden, führte jedoch nur zu sehr ungünstigen Resultaten hinsichtlich der Ausbeute wie der Reinheit des Reactionsproductes. Auch bei Aenderung der Menge und Concentration der angewandten Salpetersäure blieb das Ergebniss im Wesentlichen dasselbe.

Vergeblich war auch ein Versuch, durch Salpeter-Schwefelsäure eine Nitrirung herbeizuführen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die β-Naphtoxyessigsäure mit tief dunkelbrauner Farbe auf und fällt auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Versetzt man jedoch ihre schwefelsaure Lösung tropfenweise unter Kühlung mit Salpetersäure (40° Bé.), so tritt vollständige Zersetzung unter Gasentwickelung und Abscheidung von Kohle ein.

Befriedigende Resultate gab hingegen eine dritte Reihe von Versuchen, bei denen die Salpetersäure (41° Bé.) auf eine essigsaure Lösung der Naphtoxyessigsäure zur Einwirkung gebracht wurde. Die Bedingungen, unter denen die zu den folgenden Versuchen erforderliche Menge Nitronaphtoxyessigsäure von mir hergestellt worden ist, sind folgende:

In einem Becherglase werden 80 g β-Naphtoxyessigsäure (Rohproduct) in etwa 250 ccm Essigsäure unter Erwärmen gelöst. Dazu gebe man allmählich unter tüchtigem Rühren etwa 120 ccm Salpetersäure (41° Bé.), sorge jedoch dafür, dass die eintretende Erwärmung nicht über 50° steige. Beim Erkalten krystallisirt annähernd reines Nitroproduct (Schmp. etwa 185—191°) in gelben Nadeln aus, welches zweckmässig abgesaugt wird. Die Mutterlauge lässt bei längerem Stehen eine weitere Menge des gelben Körpers ausfallen; doch ist er durch Nebenproducte verunreinigt und weist einen Schmelzpunkt in der Regel zwischen 170—180° auf. Um aus der Lauge die letzten Antheile zu gewinnen, trage man sie in das 3—4-fache Volumen kalten Wassers ein; die so erhaltene Portion ist die am wenigsten reine und zeigt einen Schmp. von etwa 160°. Die beiden letzten Portionen werden durch Krystallisation aus Essigsäure getrennt gereinigt und dann mit der Hauptmenge vereinigt.

Die Verunreinigungen der so gewonnenen Nitronaphtoxyessigsäure beruhen einerseits auf der Bildung eines in Essigsäure leicht löslichen, dunkel-rothbraunen Körpers, welcher sich beim Eintragen der Lösung in kaltes Wasser als dicke, klebrige, harzartige Masse ausscheidet. Er entsteht besonders, wenn durch zu schnelle Zugabe der Salpetersäure die Temperatur zu hoch steigt und die Reaction zu heftig verläuft. Seine Bildung verräth sich dann durch das Aufsteigen kleiner Bläschen und das Entweichen von salpetriger Säure, deren Entstehung auf stattgefundene Zersetzung hinweist (Oxydation des Essigsäureesters zu Kohlensäure und Wasser unter Rückbildung von Naphtol,

welches nitrirt wird). Andererseits liegt die Vermuthung nahe, dass sich bei der Nitrirung noch ein isomerer Nitrokörper gebildet haben mag. Doch ist es mir bei der gleichmässig leichten Löslichkeit dieser Nebenproducte in den gewöhnlichen Lösungsmitteln bisher nicht gelungen, aus den Rückständen einen einheitlichen Körper zu isoliren.

Die erhaltene Nitronaphtoxyessigsäure löst sich sehr wenig in kaltem und heissem Wasser, leichter in Aether und Benzol, sehr leicht in heissem Alkohol und heisser Essigsäure, woraus sie beim Erkalten in schönen, gelben Nadeln oder massiven Krystallen anschiesst. Im reinsten Zustande weist sie einen Schmelzpunkt von 192° auf.

0.1894 g Sbst.: 0.4048 g CO_2, 0.0665 g H_2O. — 0.2251 g Sbst.: 11.3 ccm N (21°, 766 mm).

$C_{12}H_9O_5N$. Ber. C 58.30, H 3.64, N 5.67.
Gef. » 58.28, » 3.90, » 5.76.

Salze der Mononitronaphtoxyessigsäure.

Versetzt man eine Suspension der Nitrosäure in heissem Wasser mit kohlensauren Alkalien, so entsteht eine klare, dunkel-gelbbraune Lösung der gebildeten Salze. Es wurden auf diese Weise dargestellt:

1. Ammoniumsalz, in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich, krystallisirt wasserfrei in glänzenden, rhombischen Plättchen von gelber Farbe.

2. Kaliumsalz, in heissem Wasser sehr leicht löslich, weniger in kaltem, unlöslich in concentrirter Kalilauge. 1.0485 g verloren beim Erhitzen auf 120° 0.0314 g oder 3.16 pCt. ihres Gewichtes; einem Verlust von 3.09 pCt. entspricht die Zusammensetzung: $C_{12}H_8O_5NK + {}^1/_2 H_2O$. Durch Abrauchen von 0.4207 g des getrockneten Salzes mit Schwefelsäure wurden 0.123 g Kaliumsulfat erhalten = 0.0551 g Kalium = 13.09 pCt. Kalium; die Theorie verlangt 13.26 pCt.

3. Natriumsalz, glänzende gelbe Nadeln, welche beim Liegen an der Luft oder beim Erwärmen unter Verwitterung ihren Glanz verlieren. Löslichkeit analog derjenigen des Kaliumsalzes. 1.0192 g verloren beim Erhitzen auf 130° 0.0664 g oder 8.51 pCt. ihres Gewichtes; die Rechnung verlangt 8.55 pCt. für die Formel $C_{12}H_8O_5NNa + H_2O$.

Die Calcium- und Baryum-Salze, darstellbar z. B. aus dem Natrium-Salz durch Chlorcalcium resp. Baryumchlorid sind sehr schwer löslich in heissem, noch schwerer in kaltem Wasser. Gelbe Nadeln.

Aethylester,

dargestellt durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Nitronaphtoxyessigsäure, krystallisirt in glänzenden, schwach gelben Nadeln vom Schmp. 100°.

0.217 g Sbst.: 10 ccm N (22°, 764.5 mm).

$C_{14}H_{13}O_5N$. Ber. N 5.09. Gef. N 5.25.

Chlorid.

Die getrocknete und fein-pulverisirte Säure wird in Benzol suspendirt und unter Erwärmen mit Phosphorpentachlorid versetzt. Es entsteht eine klare Lösung, welche noch in der Hitze mit Ligroïn bis zur beginnenden Trübung versetzt wird. Beim Erkalten krystallisirt das Chlorid der Nitro-β-naphtoxyessigsäure in gelben, quadratischen Plättchen aus. Es ist leicht löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn; mit Wasser oder an feuchter Luft erfolgt leicht Rückwärtszersetzung. Schmp. 94°.

0.2034 g Sbst.: 0.1073 g AgCl, 0.02665 g Cl.

$C_{19}H_8O_4NCl$. Ber. Cl 13.37. Gef. Cl 13.1.

Amid.

Wird das Chlorid mit Ammoniumcarbonat zusammengerieben und die Mischung im Oelbade auf etwa 110° erhitzt, so bildet sich das Amid der Nitrosäure, ein gelber Körper, schwer löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schiesst das Amid in schönen, gelben Nädelchen an vom Schmp. 189°.

0.1768 g Sbst: 17.63 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{19}H_{10}O_4N_2$. Ber. N 11.38. Gef. N 11.44.

Anilid.

Dasselbe bildet sich leicht beim Erhitzen der Nitrosäure mit Anilin auf etwa 150°. Im überschüssigen Anilin geht das entstandene Anilid leicht in Lösung und krystallisirt beim Erkalten in kleinen, gelben Nadeln aus. Es ist leicht löslich in heissem Alkohol und Anilin. Schmp. 139°.

0.1704 g Sbst.: 13.06 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{19}H_{14}O_4N_2$. Ber. N 8.67. Gef. N 8.77.

Constitution der Nitro-β-naphtoxyessigsäure.

Um die Stellung der Nitrogruppe zu ermitteln, wurde der Versuch gemacht, durch Kochen mit Alkalien wie durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck eine Spaltung der ätherartigen Bindung herbeizuführen. Beiden Reagentien gegenüber blieb jedoch die Nitro-β-naphtoxyessigsäure beständig.

Vergeblich blieben auch alle Bemühungen, durch synthetischen Aufbau eine Nitro-β-naphtoxyessigsäure von gleichen Eigenschaften herzustellen. In einem Versuche, bei welchem α-Nitro-β-naphtol der Einwirkung von Chloressigsäure und Kalilauge ausgesetzt wurde, wurde beim Ansäuern der dunkelbraunen Lösung eine schwarz-braune, schmierige Masse erhalten, aus welcher sich, neben unverändertem Nitronaphtol, nichts Einheitliches isoliren liess.

Nach diesen Misserfolgen wurde von weiteren Versuchen zur directen Constitutionsermittelung des beschriebenen Körpers Abstand

genommen. Die Stellung des *N*-Atoms liess sich jedoch ermitteln bei dem Reductionsproduct dieser Säure, dem Anhydrid der Amido-β-naphtoxyessigsäure (siehe unten); die Synthese ergab, dass sich die Nitrogruppe in α_1-Stellung zum Hydroxyl des Naphtols befindet.

2. Trinitro-β-naphtoxyessigsäure.

Die α-Nitro-β-naphtoxyessigsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe auf und fällt auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Fügt man jedoch zu der schwefelsauren Lösung vorsichtig soviel Salpetersäure als zur Bildung einer Dinitrosäure erforderlich wäre, so tritt starke Erwärmung ein unter Ausscheidung eines hellgelben Körpers. Nach der Abkühlung wurde die Masse in kaltes Wasser eingetragen; der Niederschlag wurde filtrirt und mit Wasser ausgewaschen. Der so erhaltene Körper ist schwach gelb gefärbt, er löst sich sehr schwer in kaltem und heissem Wasser, ist leicht löslich in heisser Essigsäure und heissem Alkohol; seine in der Hitze bereitete alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei schöner, gelblich-weisser Nadeln. Der durch mehrfache Krystallisation gereinigte Körper schmilzt unter Zersetzung bei 239—240°.

0.1642 g Sbst.: 0.256 g CO_2, 0.0352 g H_2O = 42.63 pCt. C, 2.37. pCt. H.
0.163 g Sbst.: 17.88 ccm N (20°, 764 mm) = 12.61 pCt. N.

Aus der nachstehenden Tabelle ergiebt sich, dass die Reaction gleich bis zur Bildung einer Trinitro-β-naphtoxyessigsäure fortgeschritten ist:

	Theoretische Zusammensetzung der Dinitrosäure:	der Trinitrosäure:	Gefunden:
C	49.48	42.73	42.63 pCt.
H	2.74	2.08	2.37 »
N	9.59	12.46	12.61 »

Bei Anwendung der zur Bildung eines Trinitroderivates theoretisch erforderlichen Salpetersäure (41° Bé.) wurde der beschriebene Körper in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

Salze:

Beim Digeriren mit wässrigen Lösungen der Alkalicarbonate geht die Trinitrosäure in Lösung; beim Erkalten krystallisiren die gebildeten Salze aus; dieselben zeigen eine intensiv gelbe Farbe gegenüber der in reinem Zustande fast weiss erscheinenden Säure. Es wurden so dargestellt:

1. Ammoniumsalz, kleine, gelbe Nadeln, wasserfrei.

0.1689 g Sbst.: 23.66 ccm N (21°, 756 mm)
Ber. N 15.82. Gef. N 15.86.

2. Kaliumsalz, mikroskopisch kleine, stark glänzende Nädelchen von gelber Farbe, färbt sich beim Erhitzen unter Wasserverlust noch dunkler gelb. 1.087 g verloren bei 5-stündigem Erhitzen auf 125—145° 0.054 g H_2O oder 4.96 pCt. ihres Gewichts; die Rechnung verlangt 4.58 pCt. für die Formel: $C_{12}H_6O_9N_3K + H_2O$.

0.5146 g (getrocknetes Salz): 0.1169 g K_2SO_4 = 10.18 pCt. K, ber. 10.4 pCt. K.

3) Natriumsalz, zarte, dünne Nadeln von hellgelber Farbe. 0.5618 g verloren bei 125—145° 2.67 pCt. ihres Gewichtes; die Rechnung verlangt 2.45 pCt. für die Formel: $C_{12}H_6O_9N_3K + {}^1/_2H_2O$.

0.4653 g (getrocknetes Salz): 0.0938 g Na_2SO_4 = 6.53 pCt. Na, ber. 6.4 pCt. Na.

Aethylester.

Wird in eine alkoholische Suspension der freien Trinitrosäure Salzsäuregas eingeleitet, so entsteht in Folge der eintretenden Erwärmung zunächst eine klare Lösung, aus welcher bald darauf ein reichlicher gelblichweisser Niederschlag, aus gebildetem Ester bestehend, niederzufallen beginnt. Die Masse wird in kaltes Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Er ist schwer löslich in kaltem und heissem Alkohol, leichter in heissem Eisessig, aus welchem er in kleinen, sehr schwach gelb gefärbten Nädelchen, die sich zu stark glänzenden Blättchen conglomeriren, krystallisirt. Es liegt hier der merkwürdige Fall vor, dass ein in Alkohol verhältnissmässig leicht löslicher Körper durch Esterbildung seine Löslichkeit in Alkohol verliert bezw. herabsetzt. Der Ester schmilzt bei 227—228° unter Zersetzung.

0.1664 g Sbst.: 0.2308 g CO_2, 0.0524 g H_2O. — 0.1664 g Sbst.: 16.08 ccm N (15°, 759 mm).

$C_{16}H_7O_9N_3$. Ber. C 46.03, H 3.01, N 11.51.
Gef. » 46.03, » 3.48, » 11.45.

Chlorid.

Das Chlorid der Trinitrosäure konnte mit Leichtigkeit nach demselben Verfahren, welches zur Herstellung des Chlorids der α-Nitro-β-naphtoxyessigsäure angegeben ist, dargestellt werden. Nur ist hier wegen der bedeutend geringeren Löslichkeit der Säure wie ihres Chlorids eine erheblich grössere Menge Benzol erforderlich. Beim Abkühlen der ev. filtrirten Lösung scheidet sich das Säurechlorid in kleinen, schwach gelben, langgestreckten Plättchen aus; bei zu grosser Verdünnung erhält man es durch Ausfällen mit Ligroïn. Es schmilzt bei 159—160° unter Zersetzung.

0.1687 g Sbst.: 0.069 g AgCl.

$C_{12}H_6O_8N_3Cl$. Ber. Cl 9.99. Gef. Cl 10.15.

Amid.

Dasselbe bildet sich beim Zusammenreiben des Säurechlorids mit krystallisirtem Ammoniumcarbonat und darauf folgenden Erhitzen auf

110—120°. Es ist intensiv gelb gefärbt, schwer löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Toluol, Ligroïn, leicht löslich in Anilin. Aus einer Lösung des Amids in Anilin krystallisirt, auch nach Zusatz von Alkohol nur eine geringe Menge; giebt man jedoch zu der Lösung des Amids in einer Mischung aus etwa 1 Theil Anilin und 2 Theilen Alkohol bei mässiger Wärme verdünnte Salzsäure in einer Menge, welche ausreichen würde, das angewandte Anilin in das salzsaure Salz überzuführen, so scheidet sich das Amid sofort in schönen gelben Kryställchen (Nadeln und Blättchen) reichlich ab. Schmp. 221—222° unter Zersetzung.

Anilid.

Uebergiesst man das Chlorid mit überschüssigem Anilin und erwärmt, so tritt klare Lösung ein, aus welcher sich beim Erkalten das gebildete Anilid wieder ausscheidet. Dasselbe ist sehr wenig löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Benzol, Toluol, Ligroïn, Chloroform, Aceton, leichter in Anilin, woraus es nach dem beim Amid angegebenen Verfahren in kleinen, intensiv gelb gefärbten Blättchen und Nädelchen erhalten wurde. Schmp. 232—233° unter Zersetzung.

0.1557 g Sbst.: 18.58 ccm N (19°, 762 mm).

$C_{18}H_{12}O_8N_4$. Ber. N 13.56. Gef. N 13.72.

Constitution der Trinitro-β-naphtoxyessigsäure.

In Folge der Bildungsweise der Trinitrosäure ist nur die Stellung zweier Substituenten im Naphtalinkern bekannt: der Rest der Essigsäure in β_1-Stellung, eine Nitrogruppe in α_1-Stellung. Alle Versuche, eine Spaltung der ätherartigen Bindung herbeizuführen, misslangen auch hier. Gegen das Erhitzen mit Salzsäure unter Druck erweist sich die Säure beständig. Ihr Verhalten Alkalien gegenüber lässt sich dahin zusammenfassen: die Aufspaltung der Trinitrosäure in ihre Componenten gelingt theilweise beim Kochen mit hinreichend starken Laugen; jedoch tritt in dem Maasse wie diese Spaltung erfolgt, sofort eine secundäre Reaction ein, indem die nascirende Glykolsäure partiell reducirend auf das frei gewordene Trinitronaphtol einwirkt. Ammoniakgeruch tritt auf, und es bilden sich braune verharzte Producte.

III. Reduction der Nitrokörper.

1. Anhydrid der α_1-Amido-β_1-naphtoxyessigsäure.

50 g der Mononitrosäure werden allmählich in eine kochende Lösung von 150 g Zinnchlorür in etwa 150—200 ccm Salzsäure (1.19) eingetragen. Unter Entfärbung tritt Reduction ein. Zum Schluss wird die ganze Masse noch kurze Zeit im Sieden erhalten und nach dem Erkalten in etwa das vierfache Volumen kalten Wassers gegeben. Das sich ausscheidende weisse Reductionsproduct ist in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht löslich

in Essigsäure und heissem Alkohol. Aus Letzterem krystallisirt es in weissen, glänzenden Nadeln. Schmp. 217°.

Die Analyse erweist ihn als ein inneres Anhydrid der Amidonaphtoxyessigsäure:

0.1707 g Sbst.: 0.4325 g CO_2, 0.0703 g H_2O. — 0.2042 g Sbst.: 12.4 ccm N (22°, 766.5 mm).

$C_{12}H_9O_2N$. Ber. C 72.36, H 4.55, N 7.03.
Gef. » 72.39, » 4.57, » 6.97.

Das Vorhandensein einer wohlausgeprägten Neigung zu einer solchen Anhydridbildung verräth sich in dem ganzen chemischen Verhalten des Körpers, insbesondere bei der Salzbildung und Esterificirung.

Die Salzbildung tritt beim Behandeln des weissen Körpers mit Alkalicarbonatlösung nicht ein. Erwärmt man ihn jedoch mit hinreichend starker Kalilauge, so bildet sich eine je nach der Concentration gelb- bis dunkel-braune Lösung, aus welcher sich beim Erkalten das Kaliumsalz in mikroskopisch kleinen, weissen, mitunter auch schwach bräunlich gefärbten Nädelchen abscheidet. In starker Lauge ist das Salz unlöslich und scheidet sich in dünnen, stark glänzenden Schuppen aus. Bei der Berührung mit Wasser, Alkohol, auch schwacher Lauge tritt sofort Rückwärtszersetzung ein. Das Gleiche gilt von dem Natriumsalz.

Die Esterbildung tritt beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des weissen Körpers nicht ein. Auch die Reduction des Aethylesters der Nitronaphtoxyessigsäure führte nur zu dem beschriebenen Condensationsproduct. Dagegen wurde aus dem Kaliumsalz durch Behandlung mit Aethylbromid ein bei etwa 110° zusammensinterndes Reactionsproduct erhalten, welches sich jedoch, ohne Zersetzung zu erleiden, nicht reinigen liess.

Die Fähigkeit, als Base mit Säuren Salze zu bilden, ist bei dem beschriebenen Körper überhaupt nicht vorhanden.

Constitution der Amido-β-naphtoxyessigsäure.

Spaltungsversuche blieben auch hier erfolglos; vielmehr zeigte der Körper eine noch grössere Widerstandsfähigkeit als die entsprechende Nitrosäure. Doch liess sich die Constitution auf folgendem Wege ermitteln: α_1-Amido-β-naphtol wird (zur Vermeidung einer Glycinbildung) acetylirt und durch Behandlung mit Chloressigsäure und Kalilauge in die acetylirte α_1-Amido-β_1-naphtoxyessigsäure übergeführt, welche nach Abspaltung des Acetyls unmittelbar den Condensationskörper liefert. Die Ausführung gestaltete sich folgendermaassen:

Das durch Reduction aus Benzol-azo-β-naphtol mit Zinnchlorür und Salzsäure erhaltene salzsaure Amido-β-naphtol wurde zur Acetylirung einem Verfahren unterworfen, welches Witt zur Herstellung

des in der Amidogruppe acetylirten *p*-Amidonaphtols angegeben hat[1]). Die Reaction verlief hier im Allgemeinen analog, musste jedoch von vornherein durch Erwärmen auf dem Wasserbade gefördert werden. Bei Innehaltung der von Witt angegebenen Mengenverhältnisse trat auch hier die Acetylgruppe nur in die Amidogruppe ein, bei einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid wurde auch das Naphtolhydroxyl acetylirt. Den beiden so entstandenen Körpern kommt nach Meldola und Morgan[2]) ein Schmelzpunkt von 234° bezw. 207° zu; der Letztere (diacetylirte) konnte durch Alkalilauge leicht in den Ersteren übergeführt werden.

Das acetylirte α_1-Amido-β-naphtol wurde nun mit Chloressigsäure und Kalilauge mehrere Stunden erwärmt. Aus dem durch Ansäuern ausgefällten Reactionsproduct liessen sich durch Behandlung mit Alkohol zwei Körper isoliren, welche beide einen Schmelzpunkt von 234 – 235° zeigten, in heissem Wasser wie in sehr schwachen Laugen löslich waren und beim Versetzen ihrer heissen Salzlösungen mit Säuren in schönen Blättchen auskrystallisirten. Sie unterschieden sich nur durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol: Der leicht lösliche Körper stellte sich bei einer Stickstoffbestimmung als unverändertes, acetylirtes Amidonaphtol heraus; den zweiten, in Alkohol schwer löslichen Körper erwies eine Kohlenwasserstoffbestimmung als:

Acetylirte α_1-Amido-β_1-naphtoxyessigsäure.

0.2014 g Sbst.: 0.4798 g CO_2, 0.0936 g H_2O.

$C_{14}H_{13}O_4N$. Ber. C 64.87, H 5.02.
Gef. » 64.99, » 5.16.

Die Abspaltung des Acetyls erfolgte nur sehr schwer und unvollständig bei andauerndem Kochen mit Kalilauge (1 : 2). Zur Trennung von dem unverändert gebliebenen Product wurde angesäuert und dann mit Alkalicarbonat alkalisch gemacht, wobei das Acetylderivat in Lösung geht. Der ungelöst zurückbleibende Körper wurde beim Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, schwach grau gefärbten Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt, Löslichkeit und Verhalten gegen Alkalien den Eigenschaften des oben beschriebenen Condensationskörpers vollkommen entsprach. Die Identität beider wurde durch die Analyse bestätigt:

0.1736 g Sbst.: 0.4605 g CO_2, 0.0752 g H_2O.

$C_{12}H_9O_2N$. Ber. C 72.36, H 4.55.
Gef. » 72.33, » 4.81.

[1]) Vergl. unter Naphtacetol, diese Berichte 29, 2943 [1896].
[2]) Soc. 55, 121.

Aethylester der acetylirten α_1-Amido-β_1-naphtoxyessigsäure.

Leitet man Salzsäuregas in die alkoholische Suspension der acetylirten Amidonaphtoxyessigsäure, so entsteht eine klare Lösung des gebildeten Aethylesters. Derselbe ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in weissen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 128°.

0.2246 g Sbst.: 10 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{16}H_{17}O_4N$. Ber. N 4.88. Gef. N 5.08.

2. Reductionsversuche der Trinitro-β-naphtoxyessigsäure.

Wird die Trinitrosäure in eine Lösung von Zinnchlorür und Salzsäure eingetragen, so erfolgt bald eine stürmische Reaction, nach deren Verlauf nur noch schwarze, klebrige Massen zurückbleiben. Ebenso ungünstig war das Resultat, wenn die Reduction durch langsames Eintragen von Zinkstaub in die essigsaure Lösung vorgenommen wurde.

IV. Verhalten des Condensationskörpers gegen salpetrige Säure.

Alle Versuche zur Herstellung einer α-Diazo-β-naphtoxyessigsäure scheiterten an der Festigkeit der inneren Anhydridbindung des Condensationsproductes und seiner ausgesprochenen Neigung, dieselbe in allen Derivaten wieder herzustellen.

Indessen wurde beobachtet, dass die essigsaure Lösung des Condensationskörpers beim Erwärmen mit Natriumnitritlösung sich gelbroth färbte und beim Erkalten statt des weissen Anhydrides einen bedeutend schwerer löslichen, gelben Körper ausfallen liess. Eine Reihe von Versuchen ergab, dass dieser Körper in einer Ausbeute von etwa 60—65 pCt. erhalten werden kann, wenn in die essigsaure Lösung des Condensationskörpers die doppelte Menge der theoretisch erforderlichen Quantität Natriumnitrit in wässriger Lösung oder in fester Form eingetragen wird. Der gelbe Körper löst sich schwer in Benzol, Toluol, Aether, Alkohol, etwas leichter in heisser Essigsäure, aus welcher er nach mehrfachem Umkrystallisiren in schönen gelben Nadeln und Blättern erhalten wurde. Er beginnt bei etwa 290°, unter Zersetzung zu schmelzen.

Die zur Analyse benutzte Substanz wurde erst aus Essigsäure, sodann als neutrales Natriumsalz (s. u.) aus Alkohol und nach dessen Zerlegung wiederum aus Essigsäure krystallisirt und bis zur Gewichtsconstanz bei 125—150° getrocknet.

0.1938 g Sbst.: 0.422 g CO_2, 0.065 g H_2O. — 0.198 g Sbst.: 19.3 ccm N (18°, 758 mm). — 0.1976 g Sbst.: 0.429 g CO_2, 0.0618 g H_2O. — 0.1952 g Sbst.: 18.9 ccm N (19°, 758.5 mm).

Gef. C 59.39, 59.21, H 3.72, 3.49, N 11.23, 11.15.

Die gefundenen Zahlen passen am ehesten auf ein Nitrosoderivat des Condensationskörpers, welches jedoch ausser der NO-Gruppe noch ein Sauerstoffatom aufgenommen hat; dafür verlangt die Rechnung:

C 59.02, H 3.28, N 11.48.

Da das Verhalten des Körpers bei der Esterificirung es unwahrscheinlich machte, dass das Sauerstoffatom mit einem Wasserstoffatom des Naphtalinkernes zu einem Hydroxyl zusammengetreten wäre, wurde die Möglichkeit in Erwägung gezogen, dass in dem gewonnenen Körper überhaupt kein Nitroso-, sondern ein Nitro-Derivat des Condensationsproductes der Amidosäure vorliegen könnte. Es wurde daher das Verhalten des Condensationskörpers gegen Salpetersäure einer näheren Prüfung unterzogen, deren Resultat diese Vermuthung vollauf bestätigte. Wird nämlich die essigsaure Lösung des Anhydrides mit concentrirter Salpetersäure tropfenweise in der Kälte oder Wärme versetzt, so färbt sie sich gelbroth, und sofort scheidet sich ein prächtiger gelber Körper in denselben charakteristischen Krystallen aus, wie sie bei dem oben beschriebenen Körper beobachtet wurden. Er schmilzt unter vollständiger Zersetzung zwischen 290° und 300°. Auch sein chemisches Verhalten erwies sich vollkommen identisch mit dem des oben beschriebenen gelben Körpers.

0.2022 g Sbst.: 0.4371 g CO_2, 0.0676 g H_2O. — 0.1939 g Sbst.: 19.2 ccm N (19°, 763.25 mm).

$C_{12}H_8O_4N_2$. Ber. C 59.02, H 3.28, N 11.48.
Gef. » 59.09, » 3.71, » 11.50.

Salze.

1. Neutrales Natriumsalz.

Ein neutrales, zwei Atome Natrium enthaltendes Salz stellt man am besten dar, indem man die in kochendem Alkohol suspendirte Säure mit verdünnter Natronlauge bis zur alkalischen Reaction und dann tropfenweise mit heissem Wasser versetzt, bis gerade Lösung eintritt. Aus der rothen Flüssigkeit krystallisirt beim Abkühlen das Natriumsalz in schönen, reingelben Nadeln, welche sich beim Liegen an der Luft, auch schon beim Absaugen, roth färben.

In Wasser löst sich dasselbe sehr leicht auf. Versetzt man die wässrige Lösung mit verdünnter Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction, so scheidet sich ein gelbrother Körper aus, ein in Wasser schwer lösliches, saures Natriumsalz; erst beim Erhitzen mit der überschüssigen Säure verschwindet jegliche Rothfärbung, und der ausgefällte Körper zeigt die reingelbe Farbe wie auch den Schmelzpunkt der freien Säure.

Der Wasserverlust von 0.5038 g des auf Thon getrockneten Salzes betrug 0.0826 g oder 16.4 pCt.; die Rechnung verlangt 15.79 pCt. für: $C_{12}H_6O_4N_2Na_2 + 3H_2O$.

Metallbestimmung:

0.4212 g Sbst. (getrocknet): 0.2058 g Na_2SO_4 = 15.88 pCt. Na; ber. für $C_{12}H_6O_4N_2Na_2$: 15.97 pCt. Na.

2. Saures Kaliumsalz.

Kocht man den fein gepulverten Körper mit einer Pottaschelösung, so tritt bei hinreichender Verdünnung ebenfalls rothe Lösung ein; nach längerem Stehen der ev. filtrirten Lösung krystallisirt ein Salz in dünnen, mikroskopischen Nädelchen von rothgelber Farbe aus. Unter dem Mikroskop zeigte es ein vollkommen einheitliches Aussehen, konnte jedoch nicht in besser ausgebildeten Krystallen erhalten werden. In Wasser ist es schwer löslich.

0.4948 g Sbst. (auf Thon getrocknet) verloren beim Erhitzen auf 110° 0.0429 g = 8.67 pCt.; ber. für $C_{12}H_7O_4N_2K + 1\frac{1}{2}H_2O$: 8.74 pCt.

0.4519 g Sbst. (wasserfrei): 0.1352 g K_2SO_4 = 13.41 pCt. K; ber. für $C_{12}H_7O_4N_2K$: 13.83 pCt. K.

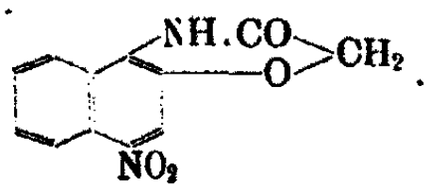
Aethylester des Nitroderivates.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Suspension des gelben Körpers blieb derselbe unverändert.

Beim Erwärmen des fein zerriebenen, neutralen Natriumsalzes mit Aethylbromid wurde ein röthlich gelber Körper erhalten, welcher im Rohzustande bei 225—227° unter Zersetzung schmolz, jedoch nicht gereinigt werden konnte, ohne sich wieder rückwärts zu zersetzen.

Constitution des Nitrokörpers.

Die Bildung des beschriebenen gelben Körpers aus dem Anhydrid der Amidonaphtoxyessigsäure und Salpetersäure, sowie sein Verhalten bei der Esterificirung erweisen ihn als ein Nitroderivat des Condensationskörpers. Ueber die Stellung der Nitrogruppe kann bei den Substitutionsregelmässigkeiten im Naphtalinkern wohl kaum ein Zweifel bestehen; sie befindet sich in α_2-Stellung, sodass dem Körper die Constitution zukommt:



Die Salzbildung würde dadurch ihre Erklärung finden, dass durch Eintritt der Nitrogruppe dem Imid eine stark saure Eigenschaft zuertheilt wird, sodass man im Stande ist, schon durch Behandlung mit kohlensauren Alkalien sein Wasserstoffatom durch Metall zu ersetzen. Gleichzeitig erhöht aber ihr Eintritt auch die Neigung der zwischen dem elektronegativen Sauerstoff und Carbonyl stehenden

CH_2-Gruppe zur Annahme saurer Eigenschaften, sodass auch sie fähig wird, bei Einwirkung von Aetzalkali ein Wasserstoffatom gegen Metall auszutauschen.

Die Reduction des Nitrokörpers durch andauerndes Kochen mit Zinnchlorür und Salzsäure führt zu einer farblosen, in Nadeln krystallisirenden Base. Dieselbe ist diazotirbar; der Diazokörper giebt mit β-Naphtol und Kalilauge ein blauviolettes, in Wasser schwer lösliches Kaliumsalz des entstandenen Azokörpers. Die prächtige blaue Farbe seiner wässrigen Lösung schlägt beim weiteren Zusatz von Lauge wie auch beim Zusatz von Essigsäure in ein schönes Roth um.

Techn.-chem. Laborat. der Königl. techn. Hochschule zu Berlin.
August 1901.

---

485. A. Colley: Einige Bemerkungen zu der Abhandlung der HHrn. Koenigs und Knorr über Derivate des Traubenzuckers.

[Eingegangen am 24. Juni 1901.]

Das hier unlängst eingetroffene Heft 6 dieser Berichte enthält eine Abhandlung der HHrn. Koenigs und Knorr »Ueber einige Derivate des Traubenzuckers«[1]). Da ich mit diesen Substanzen schon längst arbeite, sei es mir erlaubt, den Angaben genannter Autoren auch meine Beobachtungen beizufügen. Einige der beschriebenen Derivate habe ich nämlich schon seit längerer Zeit erhalten, zum Theil auf etwas anderem Wege. Da ich aber meine Beobachtungen nicht rechtzeitig publicirt habe, so gehört die Entdeckung der genannten Körper selbstverständlich völlig den HHrn. Koenigs und Knorr und die Mittheilung meiner Beobachtungen über Acetobromhydrose z. B. würden als Wiederholung der Versuche der HHrn. Koenigs und Knorr anzusehen sein. Nur in einer Hinsicht bin ich, ungefähr in derselben Richtung, in welcher die HHrn. Koenigs und Knorr arbeiten, etwas weiter vorgerückt. Von der Acetochlorhydrose ausgehend, habe ich nämlich die beiden bekannten Pentacetylglucosen erhalten, die rechts- und die links-drehende, mit den Schmp. 131° und 112°. Bei meinen Arbeiten hatte ich die eigenthümlichen Reactionen der Acetochlorhydrose im Auge und deswegen keine Eile, über die nebenbei erhaltenen, neuen Körper zu berichten. Diese Untersuchungen hoffe ich in ein paar Monaten zu

[1]) Diese Berichte 34, 957 [1901]; vgl. E. Fischer, F. Armstrong, Sitzungsber. d. Berliner Akademie, 1901, XIII, 316; Centralbl. 1901, I, 883.

publiciren, jetzt möchte ich nur einige Bemerkungen über die Acetobromhydrose und über die Umwandlung der Acetochlorhydrose in die beiden Pentacetylglucosen der schönen Arbeit der HHrn. Koenigs und Knorr beifügen.

Zur Bereitung der Acetobromhydrose benutzte ich reines Bromacetyl. Der Siedepunkt desselben ist in den Handbüchern zu 81° angegeben. Anderthalb Kilo Bromacetyl, von Merck bezogen, wurden fractionirt. Anfangs erhielt ich zwar eine ziemlich grosse Portion vom Sdp. 79—83°. Beim weiteren Fractioniren aber wurde sie immer kleiner bis endlich fast die ganze Menge Flüssigkeit in reines Bromacetyl mit dem Sdp. 76° (etwa 1200 g) und Essigsäureanhydrid zerfiel. Das Bromacetyl ist viel leichter rein zu erhalten als Chloracetyl und siedet sehr constant bei 76° (Thermometer von Baudin, calibrirt, mit constantem Nullpunkt (recuit), Quecksilber ganz im Dampf, Barom. 750 mm).

Aus Gründen, die ich in meiner Arbeit über Acetochlorhydrose anführen werde, habe ich die Reaction immer in zugeschmolzenen Gefässen durchgeführt. Bromacetyl reagirt so energisch auf trockne Dextrose, dass bei gewöhnlicher Temperatur die Masse fast momentan rothschwarz wird, unter Ausscheidung von freiem Brom. Bei 0° hat man kaum die Zeit, das Gefäss zuzuschmelzen und an eine Drehvorrichtung anzuspannen. Aber auch bei sehr raschem Arbeiten bekommt man ein stark gefärbtes, freies Brom enthaltendes Product und die Ausbeute ist schlecht. Ganz regelmässig aber vollzieht sich die Reaction, wenn man die Temperatur nicht über — 10° steigen lässt. Zum Abkühlen gebraucht man eine Mischung von Schnee und Kochsalz, welche bei geeignetem Verhältniss leicht eine Temperatur von — 20° giebt. In dieser Mischung kühlt man das die Dextrose enthaltende Gefäss sowie das Bromacetyl ab, wobei man zweckmässig, um das Eindringen von feuchter Luft zu vermeiden, einen ziemlich raschen Strom trockner Luft durch das Gefäss streichen lässt. Dann giesst man das Bromacetyl zur Dextrose und schmilzt zu. Nun giebt man zur Kältemischung so viel Wasser, dass ein flüssiger Brei entsteht und spannt das zugeschmolzene Gefäss an eine Raabe'sche Turbine oder einen Luftmotor. Die Temperatur des Bades steigt sehr langsam und bleibt lange Zeit unterhalb — 10°. Die Reaction ist bei 10 g Dextrose in etwa 4 Stdn. vollendet, das Reactionsproduct ist hellgelb. Diese Färbung rührt wahrscheinlich von einer kleinen Quantität freien Broms her, denn beim ersten Auswaschen der ätherischen Lösung mit Sodalösung wird sie ganz farblos. In Bezug auf die Eigenschaften der Bromhydrose sind meine Beobachtungen nur über die Haltbarkeit derselben nicht mit denen der HHrn. Koenigs und Knorr in Einklang. Die Haltbarkeit der Bromhydrose ist derjenigen der Chlorhydrose ganz ähnlich; wenn man diese Körper vor atmo-

sphärischer Feuchtigkeit absolut schützt, so sind sie unbegrenzt haltbar. Ungefähr 15 g Bromhydrose in einer zugeschmolzenen Flasche stehen schon mehr als drei Jahre in meinem Laboratorium, ohne dass die Substanz sich im mindesten äusserlich geändert hätte, oder beim Anschmelzen der Spitze sich irgend ein Druck von innen zeigte.

Die Acetochlorhydrose reagirt in essigsaurer Lösung mit essigsauren Salzen leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Geprüft wurden essigsaures Silber und essigsaures Baryum. Die Reaction ist der von den HHrn. Koenigs und Knorr mit Bromhydrose beschriebenen ganz ähnlich. Es bildet sich die Pentacetylglucose von Franchimont mit dem Schmp. 131°. Ich versuchte, ob auch zweiwerthige Säureradicale statt des Chlors in die Acetochlorhydrose eingeführt werden können. In die essigsaure Lösung der Acetochlorhydrose wurde ein Ueberschuss von fein zerriebenem schwefelsaurem Silber geschüttet und die Mischung zwei Tage nach einander bei schwachem Erwärmen (bis etwa 50°), vor Licht geschützt und im beständigen Drehen am Luftmotor, sich selbst überlassen. Dann wurde vom Niederschlage abfiltrirt und dieser zuerst analysirt. Er enthielt ungefähr 80 pCt. des in der angewandten Chlorhydrose enthaltenen Chlors als Chlorsilber. Die Flüssigkeit wurde stark mit Aether verdünnt, mit Sodalösung ausgewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und eingedampft. Der erhaltene Krystallbrei wurde abgesaugt, aus Aether umkrystallisirt und bildete dann schneeweisse, seidenglänzende Nädelchen. Der Körper ist aber kein Schwefelsäurederivat der Dextrose, sondern nichts anderes als die antipode Pentacetylglucose von Erbs und Koenigs.

Der Schmelzpunkt wurde sehr scharf zu 111.8° gefunden. Die Analyse gab folgende Zahlen.

0.3773 g Sbst.: 0.6827 g CO_2, 0.1896 g H_2O. — 0.3085 g Sbst.: 0.5567 g CO_2, 0.1579 g H_2O.

$C_{16}H_{22}O_{11}$. Ber. C 49.28, H 5.64,
Gef. » 49.35, 49.21, » 5.58, 5.68.

Die Ausbeute, obgleich sehr befriedigend, ist doch weniger gut, als bei der Bildung der anderen Pentacetylglucose, sodass es möglich erscheint, dass die Schwefelsäure theilweise auch an das Glucosemolekül sich anlagert, einen amorphen Körper bildend, vielleicht ist auch ein saures Silbersalz in Lösung existenzfähig, jedenfalls scheint die Schwefelsäure wenigstens zum Theil auch frei in der Flüssigkeit aufzutreten, denn einmal, als die Reactionsmasse nicht sogleich weiter verarbeitet wurde und eine Woche im Dunkeln gestanden hatte, war die Flüssigkeit ganz schwarz geworden.

Moskau, 19. Juni 1901. Laboratorium d. techn. Hochschule.

Berichtigungen.

Jahrg. 34, Heft 9, S. 1882, Z. 1 v. o. lies: »227°« statt »127°«.

» 34, » 11, » 2406, » 10 v. u. » »vorstehende« statt »nachstehende«.

» 34, Heft 11, S. 2406, Z. 7 v. u. lies: »gemischten« statt »gemischtes«.

» 34, » 11, » 2406, » 5 v. u. » »$C_3H_5(C_{17}H_{33}O_2)C_{18}H_{33}O_2$« statt »$C_3H_5(C_{17}H_{31}O_2)C_{18}H_{34}O_2$«.

» 34, Heft 11, S. 2407, Z. 22 v. o. lies: »erblicken« statt »schliessen«.

» 34, » 11, » 2408, » 12 u. 13 v. o. lies: »zu den schon von Heise gestreiften physiologischen Betrachtungen der Fette« statt »zu den über die physiologischen Betrachtungen schon von Heise gestreiften Fette«.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS XI
ORSAY

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS XI

Nächste Sitzung: Montag, 10. Juni 1901, Abends 8 Uhr präcise,
übernächste Sitzung: Montag, 24. Juni 1901, Abends 8 Uhr präcise.
im Hörsaal des Hofmann-Hauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu No. 8.

		Seite
	Sitzung vom 13. Mai 1901 . .	1347
	Mittheilungen:	
204.	**Crafts, J. M.,** Katalyse in concentrirten Lösungen . .	1350
205.	**Ruff, Otto,** Ueber die Oxydation der *l*-Arbonsäure und *l*-Xylonsäure	1362
206.	**Itzig, Herrmann,** Ueber die Einwirkung von Molybdaten und Wolframaten auf die specifische Drehung von weinsauren Salzen	1372
207.	**Hill, Arthur Croft,** Bemerkungen zur Arbeit von O. Emmerling: Synthetische Wirkung der Hefenmaltase	1380
208.	**Sand, Julius,** Zur Constitution der Verbindungen von Aethylen und Allylalkohol mit Mercurisalzen	1385
209.	**Posner, Th.,** Zur Kenntniss der Disulfone: VI. Ueber Sulfonalderivate ungesättigter Ketone	1395
210.	**Pechmann, H. v.,** Ueber Isocumalinsäure	1406
211.	**Winkler, L. W.,** Die Löslichkeit der Gase in Wasser (Dritte Abhandlung) . . .	1408
212.	**Oshima, Kintaro,** und **Tollens, B.,** Ueber das Nori aus Japan	1422
213.	**Oshima, Kintaro,** und **Tollens, B.,** Ueber Spectral-Reactionen des Methylfurfurols	1425
214.	**Tollens, B.,** Ueber Blut-Spectralreaction bei Gegenwart von Formaldehyd . .	1426
215.	**Murumow, J. J., Sack, J.,** und **Tollens, B.,** Ueber Oxycellulose und Hydrocellulose	1427
216.	**Tollens, B.,** Ueber Cellulose, Oxycellulose, Hydrocellulose, die Pectinkörper, sowie Traganth	1434
217.	**Scholl, Roland,** u. **Bertsch, Ernst,** Synthetische Verwendung des Knallquecksilbers. Eine Synthese von Phenolaldoximen	1441
218.	**Jolles, Adolf,** Zur Kenntniss der Eiweisskörper (Vorläufige Mittheilung)	1447
219.	**Diller, E.,** und **Kostanecki, St. v.,** Zur Synthese des Luteolins	1449
220.	**Kostanecki, St. v.,** u. **Webel, F.,** Ueber ein Isomeres des Apigenins	1454
221.	**Willstätter, Richard,** und **Bode, Adolf,** Ueberführung von Tropinon in r-Cocaïn .	1457
222.	**Schmidt, Julius,** u. **Strobel, Max,** Ueber das 9-Amidophenanthren. (Studien in der Phenanthrenreihe. II. Mittheilung)	1461
223.	**Feuerstein, W.,** u. **Heimann, M.,** Synthese des Acetopiperons	1468
224.	**Kohlschütter, V.,** u. **Rossi, H.,** Ueber die Uranooxalsäure	1472
225.	**Bülow, Carl** u. **Grotowsky, Hans,** Ueber das Phenylacetyiacetophenon (Phenylacetylbenzoylmethan, Phenacylbenzylketon)	1479
226.	**Harries, C.,** Ueber den Succindialdehyd	1488
227.	**Harries, C.,** und **Schauwecker, O.,** Ueber den Halbaldehyd der β-Methyladipinsäure	1498
228.	**Balbiano, L.,** Ueber ein neues Glykocollanhydrid . .	1501
229.	**Scholtz, M.,** u. **Jaross, K.,** Ueber die Einwirkung von Aldehyden und von Carbonylchlorid auf Diamine . . .	1504
230.	**Cross, C. F.,** u. **Bevan, E. J.,** Ueber die Cellulose-Xanthogensäure	1518
231.	**Bach, A.,** Ueber die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf trocknes Kaliumpersulfat	1520
232.	**Buchner Eduard,** u. **Rapp, Rudolf,** Alkoholische Gährung ohne Hefezellen (10. Mittheilung)	1528

		Seite
233.	**Ciamician, Giacomo,** und **Silber, P.,** Chemische Lichtwirkungen. (Erste Mtthlg.)	1530
234.	**Liebermann, C.,** u. **Lauser, Th.,** Ueber die fluorescirende Substanz aus Brom-α-naphtochinonacetessigester . . .	1543
235.	**Bertheim, A.,** Ueber die fluorescirende Verbindung aus Chlor-α-naphtochinonacetessigester.	1554
236.	**Hoffmann, J.,** Ueber einige Derivate des Dibromthymochinons	1558
237.	**Liebermann, C.,** Zur Färberei der oxydischen Beizen .	1562
238.	**Rohmer, Martin,** Jodmetrische Bestimmung der Antimonsäure und maassanalytische Bestimmung des Antimons neben Zinn . . .	1565
239.	**Euler, H.,** Zur Frage der Inversion des Rohrzuckers .	1568
240.	**Nordenskjöld, Ivar,** Beiträge zur Kenntniss des Molybdänsemipentoxyds . . .	1572
241.	**Kaufler, Felix,** Ueber aromatische Dicarbylamine . .	1577
242.	**Werner, A.,** u. **Gubser, Al.,** Ueber die Hydrate des Chromchlorids	1579
243.	**Brunck, O.,** Die Cyanverbindungen des Silbers und Kupfers in der Gewichtsanalyse .	1604

		Seite
244.	**Paal, C.,** und **Stern, Herm.,** Zur Kenntniss der beiden Bromdiphenacyle	1609
245.	**Stieglitz, Julius,** u. **Slosson, E. E.,** Die Constitution der Acylhalogenalkylamide . .	1613
246.	**Scholtz, M.,** Ueber stereoisomere α,α'-Diphenylpiperidine	1616
247.	**Kehrmann, F.,** Ueber Azoxonium-Verbind.(Vorl.Mtthlg.)	1623
248.	**Fichter, Fr.,** u. **Scheuermann, Beda,** Condensationsproducte aus Furol und Bernsteinsäure	1626
249.	**Vorländer, D.,** Constitutionsformeln der Säuren . . .	1632
250.	**Vorländer, D.,** Ueber die Oxydation stickstoffhaltiger Verbindungen	1637
251.	**Vorländer, D.,** Oxydation der salpetrigen Säure und der Nitrosamine	1642
252.	**Vorländer, D.,** u. **Mumme, E.,** Oxydation von Arylamindiessigsäuren	1647
253.	**Vorländer, D.,** u. **Schilling, R. von,** Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Toluidinodiessigsäure	1649
254.	**Vorländer, D.,** u. **Schrödter, M.,** Ueber die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Nitroso-o-tolylglycin . .	1651
	Berichtigungen	1654

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Bach, A. 1520.
Balbiano, L. 1501.
Bertheim, A. 1554.
Bertsch, E. 1441.
Bevan, E. J. 1513.
Bode, A. 1457.
Brunck, O. 1604.
Buchner, E. 1523.
Bülow, C. 1479.
Ciamician, G. 1530.
Crafts, J. M. 1350.
Cross, C. F. 1513.
Diller, E. 1449.
Euler, H. 1568.
Feuerstein, W. 1468.
Fichter, Fr. 1626.
Grotowsky, H. 1479.
Gubser, A. 1579.
Harries, C. 1488. 1498.
Heimann, M. 1468.
Hill, A. C. 1380.
Hoffmann, J. 1558.
Itzig, H. 1372.
Jaross, K. 1504.
Jolles, A. 1447.
Kaufler, F. 1577.
Kehrmann, F. 1623.
Kohlschütter, V. 1472.
Kostanecki, St. v. 1449. 1454.
Lauser, Th. 1543.
Liebermann, C. 1548. 1562.
Mumme, E. 1647.
Murumow, J. J. 1427.
Nordenskjöld, I. 1572.
Oshima, K. 1422. 1424.
Paal, C. 1609.
Pechmann, H. v. 1406.
Posner, Th. 1395.
Rapp, R. 1523.
Rohmer, M. 1565.
Rossi, H. 1472.
Ruff, O. 1362.
Sack, J. 1427.
Sand, J. 1385.
Schauwecker, O. 1498.
Scheuermann, B. 1626.
Schilling, R. v. 1649.
Schmidt, J. 1461.
Scholl, R. 1441.
Scholtz, M. 1504. 1616.
Schrödter, M. 1651.
Silber, P. 1530.
Slosson, E. E. 1613.
Stern, H. 1609.
Stieglitz, J. 1613.
Strobel, M. 1461.
Tollens, B. 1422. 1425. 1426. 1427. 1434.
Vorländer, D. 1632. 1637. 1642. 1647. 1649. 1651.
Webel, F. 1454.
Werner, A. 1579.
Willstätter, R. 1457.
Winkler, L. W. 1408.

Nächste Sitzung: Montag, 24. Juni 1901, Abends 8 Uhr präcise,
übernächste Sitzung: Montag, 8. Juli 1901, Abends 8 Uhr präcise
im Hörsaal des Hofmann-Hauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu No. 9.

	Seite
Besondere Sitzung vom 1. Juni 1901	1655
Sitzung vom 10. Juni 1901 . .	1656
Mittheilungen:	
255. **Weissgerber, R.**, Ueber eine Kaliumverbindung des Fluorens	1659
256. **Kraemer, G.**, und **Weissgerber, R.**, Ueber das Biphenylenoxyd im Steinkohlentheer und das daraus erhältliche Biphenol	1662
257. **Ruff, Otto**, u. **Stein, Victor**, Ueber die Lichtempfindlichkeit von Diazoverbindungen, besonders von 3-Diazocarbazol, und einige neue Carbazolderivate	1668
258. **Weinschenk, Arthur**, Ueber Condensation von Barbitursäure mit aromatischen Aldehyden zu gefärbten Substanzen	1685
259. **Nencki, M.**, und **Marchlewski, L.**, Zur Chemie des Chlorophylls. Abbau des Phyllocyanins zum Hämopyrrol .	1687
260. **Kostanecki, St. v.**, und **Tambor, J.**, Ueber das 3'-Oxyflavon	1690
261. **Kostanecki, St. v.**, und **Tambor, J.**, Synthesen in der Chromongruppe . . .	1693
262. **Petrenko-Kritschenko, P.**, u. **Eltschaninoff, E.**, Zur Kenntniss der α-Diketone .	1699
263. **Petrenko-Kritschenko, P.**, und **Lordkipanidze, S.**, Zur Kenntniss der cyclischen Ketone. (Erste Mittheilung) .	1702
264. **Werner, Alf.**, Ueber stereoisomere Kobaltverbindungen	1705
265. **Werner, Alf.**, u. **Humphrey, Ed.**, Ueber stereoisomere Dinitritodiäthylen diaminkobaltsalze $\left(CO<\frac{(NO_2)_2}{en_2}\right)X$ . .	1719
266. **Werner, Alf.**, Ueber 1.6-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltsalze, $\left(Co<\frac{Cl}{NO_2}{}^{}_{en_2}\right)X$	1733
267. **Werner, A.**, und **Gerb, L.**, Ueber 1.2-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltiverbindungen	1739
268. **Neuberg, C.**, und **Wohlgemuth, J.**, Ueber das Verhalten der drei Arabinosen im Thierkörper	1745
269. **Ruff, Otto**, Katalytische Reactionen. I. Aluminiumchlorid	1749
270. **Diels, Otto**, Zur Kenntniss des Fluorens (1. Mittheilung)	1758
271. **Täuber, Ernst**, Monosalicylsäureglycerinester	1769
272. **Pauly, H.**, Ueber Bromderivate des Diäthylketons . .	1771
273. **Autenrieth, W.**, und **Hennings, R.**, Ueber schwefelhaltige cyclische Verbindungen	1772
274. **Graebe, C.**, Ueber eine directe Bildungsweise aromatischer Amine aus den Kohlenwasserstoffen	1778
275. **Bülow, Carl**, und **Wagner, Hermann**, Ueber Derivate des 1.4-Benzopyranols, der Muttersubstanz einer neuen Klasse von Farbstoffen	1782
276. **Feuerstein, W.**, Ueber das Vorkommen des Maltols in den Nadeln der Weisstanne (Abies alba Mill.)	1804
277. **Stoermer, R.**, und **Kahlert, B.**, Ueber die Aufspaltung des Cumarons zum *o*-Oxyphenyläthylalkohol u. die Synthese d. Hydrocumarons. (IX. Mittheilung aus dem Cumarongebiet)	1806
278. **Stoermer, R.**, und **Kahlert, B.**, Entalkylirung von Phenoläthern mit alkoholischem Kali	1812
279. **Scheid, K.**, Einige Abkömmlinge des β-Chlornaphtalins	1818
280. **Willstätter, Richard**, und **Hollander, Charles**, Synthese der Ecgoninsäure	1818
281. **Tschugaeff, L.**, Ueber Triboluminiscenz	1820
282. **Kunckell, F.**, u. **Hildebrandt, A.**, Ueber einen 1.3.5-triacylirten Benzkohlenwasserstoff und einige Verbindungen des Di-Chloracetyl-Mesitylens .	1826

		Seite
283.	**Kunckell, F.,** und **Donath, P.,** Ueber μ-α-*N*-substituirte Imidazole	1829
284.	**Ladenburg, A.,** Ueber die Dichtigkeit des Ozons	1834
285.	**Bischoff, C. A.,** Studien über Verkettungen. LV. Derivate des Phenoxyacet-Amids und -Anilids	1835
286.	**Bischoff, C. A.,** Studien über Verkettungen. LVI. Phenoxyfettsäure-Toluide u.-Naphtalide	1844
287.	**Vorländer, D.,** u. **Drescher, B.,** Acylderivate der Indoxylsäure und des Indoxyls	1854
288.	**Vorländer, D.,** u. **Schubart, Ph.,** Ueber die Constitution des Indigocarmins	1860
289.	**Piloty, O.,** und **Schwerin, Graf, B.,** Ueber das Nitril der Nitrosoisobuttersäure und seine Derivate	1868
290.	**Piloty, O.,** und **Schwerin, Graf, B.,** Ueber die Existenz von Derivaten des vierwerthigen Stickstoffs. I. Mittheilung	1870
291.	**Krämer, G.,** u. **Spilker, A.,** Unlösliches Cumaron- und Inden-Harz	1887
292.	**Heidrich, Martin,** Ueber das *N*-Methyl-α-vinylpiperidin	1889
293.	**Backe, P.,** Ueber die Einwirkung v. Cuminol auf α-Picolin	1898

		Seite
294.	**Castner, W.,** Ueber Ortho-Nitrophenyl-β'-Aethyl-α-Piperyl-Alkin und einige seiner Derivate	1897
295.	**Korten, H.,** und **Scholl, R.,** Ueber ω-Halogenacetophenonoxime	1901
296.	**Schöfer, A.,** Einige Beobachtungen über das Propylpseudonitrol und das symm. Tetramethyldinitroazoxymethan	1910
297.	**Wohl, A.,** Ueber Amidoacetale und Amidoaldehyde	1914
298.	**Harries, C.,** Ueber Δ^6-Menthen-2-on u. Carvotanaceton	1924
299.	**Spiegel, L.,** und **Sabbath, S.,** Ueber einige Aether des *p*-Aminophenols und deren Harnstoffderivate	1985
300.	**Salkowski, H.,** Ein neues Hydrat des neutralen Natriumchromats	1947
301.	**Sprinkmeyer, H.,** Ueber das *o*-Isopropyltoluol	1950
302.	**Stobbe, Hans,** Ueber die Wirkungsweise des Natriumäthylates auf Gemische von Ketonen und Malonsäureester	1955
303.	**Stobbe, Hans,** u. **Zeitschel, Otto,** Beiträge zur Kenntniss der Triphenylacrylsäure und des Benzhydroläthers	1963
Berichtigungen		1968

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Authenrieth, W. 1772.
Backe, P. 1898.
Bischoff, C.A. 1835. 1844.
Bülow, C. 1782.
Castner, W. 1897.
Diels, O. 1758.
Donath, P. 1829.
Drescher, B. 1854.
Eltschaninoff, E. 1699.
Feuerstein, W. 1804.
Gerb, L. 1789.
Graebe, C. 1778.
Harries, C. 1924.
Heidrich, M. 1889.
Henninga, R. 1772.
Hildebrandt, A. 1826.
Hollander, C. 1818.
Humphrey, E. 1719.
Kahlert, B. 1806. 1812.
Korten, H. 1901.
Kostanecki, St. v. 1690. 1698.
Kraemer, G. 1662. 1887.
Kunckell, F. 1826. 1829.
Ladenburg, A. 1834.
Lordkipanidze, S. 1702.
Marchlewski, L. 1687.
Nencki, M. 1687.
Neuberg, C. 1745.
Pauly, H. 1771.
Petrenko-Kritschenko, P. 1699. 1702.
Piloty, O. 1863. 1870.
Ruff, O. 1668. 1749.
Sabbath, S. 1985.
Salkowsky, H. 1947.
Scheid, K. 1813.
Schöfer, A. 1910.
Scholl, R. 1901.
Schubart, Ph. 1860.
Schwerin, Graf B. 1863. 1870.
Spiegel, L. 1985.
Spilker, A. 1887.
Sprinkmeyer, H. 1950.
Stein, V. 1668.
Stobbe, H. 1955. 1963.
Stoermer, R. 1806. 1812.
Täuber, E. 1769.
Tambor, J. 1690. 1698.
Tschugaeff, L. 1820.
Vorländer, D. 1854. 1860.
Wagner, H. 1782.
Weinschenk, A. 1685.
Weissgerber, R. 1659. 1662.
Werner, A. 1705. 1719. 1738. 1789.
Willstätter, R. 1818.
Wohl, A. 1914.
Wohlgemuth, J. 1745.
Zeitschel, O. 1963.

Nächste Sitzung: Montag, 8. Juli 1901, Abends 8 Uhr präcise,
übernächste Sitzung: Montag, 22. Juli 1901, Abends 8 Uhr präcise
im Hörsaal des Hofmann-Hauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu No. 10.

Seite

Sitzung vom 24. Juni 1901 . . 1969

Mittheilungen:

304. **Traube, Wilhelm,** und **Lehmann, Erich,** Ueber das Verhalten der Alkylenoxyde zu Malonester und Acetessigester 1971

305. **Rappeport, Theodor,** 1. Ueber einige Pyrimidine und Kyanidine aus dem Paranitrobenzamidin. 2. Versuch zur Darstellung des Orthonitrobenzimidoäthers 1983

306. **Feist, Franz,** Ueberführung der Cumalinsäure in ein Isomeres der Dehydroschleimsäure 1992

307. **Fichter, Fr.,** und **Schiess, Heinrich,** Ueber benzylirte Acetondicarbonsäureester . . 1996

308. **Bamberger, Eugen,** und **Schmidt, Otto,** Ueber isomere Hydrazone 2001

309. **Bamberger, Eug.,** u. **Grob, Jac.,** Zur Kenntniss des Benzaldebydphenylhydrazons . . 2017

310. **Bamberger, Eugen,** und **Scheutz, Thor,** Ueber Oxydation aromatischer und aliphatischer Aldoxime. (Erste Mittheilung) 2023

311. **Gutbier, A.,** Ueber die Reduction des Phenylsenföles . 2033

312. **Kursanoff, N.,** Ueber Propylhexamethylen 2035

313. **Scholl, Roland,** u. **Bertsch, E.,** Oxydationswirkung von Knallquecksilber auf Dimethylanilin 2036

314. **Ciamician, Giacomo,** und **Silber, P.,** Chemische Lichtwirkungen. (Zweite Mittheilung) 2040

Seite

315. **Zengelis, C.,** Zur volumetrischen Bestimmung des Eisens und des Zinns mittels Zinnchlorür 2046

316. **Rosenheim, Arthur,** und **Huldschinsky, Ernst,** Methode zur quantitativen Trennung von Nickel und Kobalt 2050

317. **Bischoff, C. A.,** Studien über Verkettungen. LVII. Phenoxyfettsäurenitroanilide . . 2057

318. **Wedekind, Edgar,** Ueber die Gewinnung von Säureanhydriden mit Hülfe von tertiären Aminen 2070

319. **Wedekind, Edgar,** Ueber das Verhalten von tertiären Basen gegen Brommalonsäuremethylester 2077

320. **Wedekind, E.** u. **Haensermann, J.,** Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Aethyläther 2081

321. **Manoukian, Wahan,** Ueber die Einwirkung des *p*-Xylylenbromids auf einige primäre, secundäre, tertiäre Amine und Alkaloïde 2082

322. **Pauly, H.,** u. **v. Berg, Hans,** Ueberführung von α-β-ungesättigten Ketonen in α-Diketone. (Vorläufige Mittheilung) 2092

323. **Borsche, Walther,** u. **Bolser C. E.,** Ueber einige Oxyazoaldehyde 2094

324. **Harries, C.,** Ueber Autoxydation des Carvons . . . 2105

325. **Graebe, C.,** u. **Rostowzew, S.,** Ueber 3.4.6-Trichlorphtalsäure 2107

326. **Gutbier, A.,** Studien über das Tellur. [1. (vorläufige) Mittheilung] 2114

		Seite
327.	**Dilthey, Walther,** Trockne Destillation fettsaurer Salze.	2115
328.	**Bischoff, C. A.,** Studien über Verkettungen. LVIII. Umsetzung von Natriumphenolat mit den α-Bromfettsäurederivaten des Methyl- und Aethyl-Anilins	2125
329.	**Bischoff, C. A.,** Studien über Verkettungen. LIX. Umsetzungen von Natriumphenolat mit α-Bromfettsäurederivaten des Benzylanilins, Diphenylamins und Carbazols .	2135
330.	**Flatow, L.,** Ueber die Einwirkung von Brom und Chlor auf Natriumdiketohydrindencarbonsäureester	2145
331.	**Liebermann, C.,** u. **Landau, J.,** Ueber das Oxytrisdiketohydrinden	2149
332.	**Liebermann, C.,** u. **Landau, J.,** Ueber Carminonverbindungen	2153
	Berichtigungen	2163

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Bamberger, E. 2001. 2017. 2023.
Berg, H. v. 2092.
Bertsch, E. 2086.
Bischoff, C. A. 2057. 2125. 2135.
Bolser, C. E. 2094.
Borsche, W. 2094.
Ciamician, G. 2040.
Dilthey, W. 2115.
Feist, F. 1992.
Fichter, F. 1996.
Flatow, L. 2145.
Graebe, C. 2107.
Grob, J. 2017.
Gutbier, A. 2083. 2114.
Haeussermann, J. 2081.
Harries, C. 2105.
Huldschinsky, E. 2050.
Kursanoff, N. 2035.
Landau, J. 2149. 2153.
Lehmann, E. 1971.
Liebermann, C. 2149. 2153.
Manoukian, W. 2082.
Pauly, H. 2092.
Rappeport, T. 1983.
Rosenheim, A. 2050.
Rostowzew, S. 2107.
Scheutz, T. 2023.
Schiess, H. 1996.
Schmidt, O. 2001.
Scholl, R. 2086.
Silber P. 2040.
Traube, W. 1971.
Wedekind, E. 2070. 2077. 2081.
Zengelis, C. 2046.

Nächste Sitzung: Montag, 22. Juli 1901, Abends 8 Uhr präcise,
übernächste Sitzung: Montag, 14. October 1901, Abends 8 Uhr präcise,
im Hörsaal des Hofmann-Hauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu No. 11.

		Seite
	Sitzung vom 8. Juli 1901 . . .	2165
	Mittheilungen:	
333.	**McLauchlan, William Henry**, Ueber die Darstellung einiger Sulfoxyarseniate . .	2166
334.	**Ullmann, F.** u. **Fornaro, A.**, Ueber die Herstellung des Phosphoroxychlorids . . .	2172
335.	**Ullmann, F.**, und **Bielecki, Jean**, Ueber Synthesen in der Biphenylreihe. (Erste Mittheilung.)	2174
336.	**Weinschenk, Arthur**, Ueber eine Condensation von Aceton mit Harnstoff	2185
337.	**Richter, Fr.**, und **Hirsch, Sylvain**, Versuche zu einer neuen Synthese $\gamma\delta$-ungesättigter Säuren	2188
338.	**Rupe, Hans**, u. **Ronus, Max**, Ueber Cineolsäure. (III. Mittheilung)	2191
339.	**Emmerling, O.**, Synthetische Wirkung der Hefenmaltase. [Entgegnung an Hrn. Croft Hill.]	2206
340.	**Mylius, F.**, Tellursäure und Allotellursäure. Studien über über die Löslichkeit der Salze. VII.	2208
341.	**Doebner, O.**, u. **Wolff, A.**, Zur Kenntniss der Sorbinsäure	2221
342.	**Bach, Hermann**, Ueber Einwirkung des Aldehydcollidins auf substituirte aromatische Aldehyde. Ein Beitrag zur Kenntniss des Phenyl-α-Picolylalkins	2223
343.	**Kaufler, F.**, u. **Wenzel, F.**, Ueber den orientirenden Einfluss der Methoxylgruppe bei der Nitrirung	2238
344.	**Noelting, E., Braun, A.**, u. **Thesmar, G.**, Ueber Nitro- und Brom-Derivate der Xylidine	2242
345.	**Bamberger, Eugen**, und **Scheutz, Thor**, Ueber die Oxydation des Benzylamins	2262
346.	**Diepolder, Emil**, Ueber die Base aus *N*-Methyltriphenoxazinphenylazoniumsalzen (*N*-Methyltriphenazinoxazincarbazol)	2272
347.	**Tschugaeff, L.**, Ueberführung von Thujylamin in Thujen	2276
348.	**Erdmann, E.**, Notiz über Jasminblüthenöl	2281
349.	**Erdmann, E.**, u. **Erdmann, H.**, Zur Kenntniss des Neroliöles	2283
350.	**Michaelis, A.**, u. **v. Arend, K.**, Ueber die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Amidocrotonsäureester	2288
351.	**Pauly, H.**, u. **Schaum, A.**, Ueber Aminopyrrolidine. [III. (vorläufige) Mittheilung über Pyrrolin- und Pyrrolidin-Derivate aus Triacetonamin] .	2287
352.	**Pauly, H.**, u. **Boehm, C.**, Ueber das β-Ketotetramethylpyrrolidin. [IV. (vorläufige) Mittheilung über Pyrrolin- und Pyrrolidin-Derivate aus Triacetonamin.]	2289
353.	**Bamberger, Eugen**, und **Demuth, Ed.**, Synthese des Orthoazidobenzaldehyds . .	2292
354.	**Marchlewski, L.**, u. **Sosnowski, J.**, Zur Kenntniss des Isatins und seiner Derivate. (8. Mittheilung.) . .	2294
355.	**Liebermann, C.**, Ueber Dioxyfluorescein	2299
356.	**Eibner, A.**, und **Simon, E.**, Zur Constitution des *p*-Toluchinophtalons	2303
357.	**Busch, M.**, Die Constitution der Urazine.	2311
358.	**Busch, M.**, u. **Grohmann, Alfred**, Synthese in der Urazolreihe	2320
359.	**Busch, M.**, und **Heinrichs, C.**, Ueber 1.4-Dialkylurazole	2331
360.	**Stock, Alfred**, und **Doht, Walther**, Die Reindarstellung des Antimonwasserstoffes. .	2339
361.	**Buntrock, A.**, Zur neueren Entwickelung der Anthrachinonfarbenchemie . . .	2344

Seite

362. **Voswinckel, Hugo,** Ueber Derivate des Triazans. (III. Mittheilung.) 2349

368. **Piloty, O., und Schwerin, Graf B.,** Ueber die Existenz von Derivaten des vierwerthigen Stickstoffs. (II. Mittheilung.) 2354

364. **Bülow, Carl,** u. **v. Sicherer, Walther,** Ueber Derivate des [1.4 - Benzopyranols], der Muttersubstanz einer neuen Klasse von Farbstoffen. III. 2368

365. **Baur, F.,** Ueber die synthetische Bildung von Ammoniak 2385

366. **Itzig, Herrmann,** Ueber den Einfluss von Molybdänsäure und Molybdaten auf die specifische Drehung von Malaten 2391

367. **Holde, D., und Stange, M.,** Gemischte Glyceride in natürlichen Fetten 2402

368. **Wolffenstein, Richard** u. **Eduard,** Ueber den Zusammenhang zwischen chemischer Constitution und physiologischer Wirkung in der Piperidinreihe 2408

369. **Auerbach, Martin,** und **Wolffenstein, Richard,** Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf tertiäre Basen. (II. Mittheilung.) 2411

Seite

370. **Wolffenstein, Richard,** und **Bumcke, G.,** Ueber Cellulose 2415

371. **Wolffenstein, Richard,** u. **Groll, F.,** Ueber jodwasserstoffsaures Hydroxylamin . 2417

372. **Hohenemser, W.,** und **Wolffenstein, R.,** Zur Stereochemie der Piperidinreihe. (2. Mittheilung.) 2420

373. **Kattwinkel, P.,** u. **Wolffenstein, Richard,** Ueber Dibenzyldinitrile. (Vorläufige Mittheilung.) 2428

374. **Marcuse, Arthur,** und **Wolffenstein, Richard,** Zur Stereochemie der Piperidinreihe. II. 2426

375. **Marcuse, Arthur,** und **Wolffenstein, Richard,** Zur Kenntniss des Wasserstoffsuperoxyds 2430

376. **Meusser, A.,** Ueber Kobalt- u. Nickel-Jodat. Studien über die Löslichkeit der Salze. VIII. 2432

377. **Wohl, A.,** und **Aue, W.,** Ueber die Einwirkung von Nitrobenzol auf Anilin bei Gegenwart von Alkali . . 2442

378. **Eibner, A.,** Berichtigung bezüglich *o*-Toluchinaldin . . 2450

379. **Schmidt, R.,** Berichtigung bezüglich des Cyclo-Citral-Semicarbazons 2451

Berichtigungen 2451

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Arend, K. v. 2288.
Aue, W. 2442.
Auerbach, M. 2411.
Bach, H. 2228.
Bamberger, E. 2262. 2292.
Baur, F. 2385.
Bielecki, J. 2174.
Boehm, C. 2289.
Braun, A. 2242.
Bumcke, G. 2411.
Buntrock, A. 2344.
Busch, M. 2311. 2320. 2331.
Bülow, C. 2368.
Demuth, E. 2292.
Diepolder, E. 2272.
Doebner, O. 2221.
Doht, W. 2339.
Eibner, A. 2308. 2450.
Emmerling, O. 2206.
Erdmann, E. 2281. 2288.
Erdmann, H. 2288.
Fichter, F. 2188.
Fornaro, A. 2172.
Grohmann, A. 2330.
Groll, F. 2417.
Heinrichs, C. 2331.
Hirsch, S. 2188.
Hohenemser, W. 2420.
Holde, D. 2402.
Itzig, H. 2391.
Kattwinkel, P. 2428.
Kaufler, F. 2288.
Liebermann, C. 2299.
Marchlewski, L. 2294.
Marcuse, A. 2426. 2430.
McLauchlan, W. H. 2166.
Meusser, A. 2432.
Michaelis, A. 2288.
Mylius, F. 2208.
Noelting, E. 2242.
Pauly, H. 2287. 2289.
Piloty, O. 2354.
Ronus, M. 2191.
Rupe, H. 2191.
Schaum, A. 2287.
Schentz, T. 2262.
Schmidt, R. 2451.
Schwerin, Graf B. 2354.
Sicherer, W. v. 2368.
Simon, E. 2308.
Stange, M. 2402.
Stock, A. 2339.
Sosnowski, J. 2294.
Thesmar, G. 2242.
Tschugaeff, L. 2276.
Ullmann, F. 2172. 2174.
Voswinkel, H. 2349.
Weinschenk, A. 2185.
Wenzel, F. 2288.
Wohl, A. 2442.
Wolff, A. 2221.
Wolffenstein, E. 2408.
Wolffenstein, R. 2408. 2411. 2415. 2417. 2420. 2428. 2426. 2430.

Nächste regelmässige Sitzung: Montag, 14. October 1901, Abends 8 Uhr präcise, übernächste Sitzung: Montag, 28. October 1901, Abends 8 Uhr präcise, im Hörsaal des Hofmann-Hauses (Sigismundstr. 4).

Besondere Sitzung (zusammenfassender Vortrag):
Sonnabend, 19. October 1901, Abends 8 Uhr präcise, im Hörsaal des Hofmann-Hauses.

Inhaltsangabe zu No. 12.

		Seite
	Sitzung vom 22. Juli 1901 . .	2453
	Mittheilungen:	
380.	**Stoermer, R.,** und **Behn, K.,** Synthese aromatischer Alkohole mit Formaldehyd . .	2455
381.	**Baur, E.,** und **Marc, R.,** Ueber die Lumineszenz-Spectren der seltenen Erden . .	2460
382.	**Neelting, E.,** u. **Blum, H.,** Ueber Derivate des Diketohydrindens (Indandions) . .	2467
383.	**Komppa, Gust.,** Die vollständige Synthese der Apocamphersäure resp. Camphopyrsäure. (Vorläufige Mittheilung.)	2472
384.	**Kostanecki, St. v., Paul, L.,** u. **Tambor, J.,** Synthese des 3-Oxychromons . . .	2475
385.	**Manchot, W.,** u. **Wilhelms, O.,** Ueber Superoxyde des Eisens und die katalytische Wirkung der Eisensalze . .	2479
386.	**Biltz, Heinrich,** Dissociation der Schwefelmolekülе S_8 . .	2490
387.	**Green, A. G., Cross, C. F.,** und **Bevan, E. J.,** Der Diazotyp-Process beim photographischen Druck	2495
388.	**Cross, C. F., Bevan, E. J.,** und **Jenks, R. L.,** Ueber die gemischten Ester der Cellulose und das Verhalten der Cellulose zur Nitrirsäure . .	2496
389.	**Mamlock, L.,** und **Wolffenstein, R.,** Zur Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Fettamine. (II. Mittheilung)	2499
390.	**Baum, Erich,** Ueber das Anhydrid der Brenzschleimsäure	2505
391.	**Hantzsch, A.,** u. **Lehmann, Martin,** Ueber Derivate des Isodiazomethans	2506
392.	**Werner, A.,** und **Kunz, J.,** Ueber Phenanthrylamine (Vorläufige Mittheilung) . . .	2524
393.	**Pinnow, Jek.,** Die photochemische Zersetzung der Jodwasserstoffsäure, ein Beitrag zur Kenntniss der Sensibilatorenwirkung	2528
394.	**Fischer, Emil,** Synthese der 1.5-Piperidindicarbonsäure .	2543
395.	**Schmiedeberg, O.,** Vergleichende Untersuchungen über die pharmakologischen Wirkungen einiger Purinderivate	2550
396.	**Pfeiffer, P.,** Ueber die Existenz des Trichlorotriaquochroms	2559
397.	**Wislicenus, Johannes,** Ueber die 2.5-Dimethyl-1.1-Di- und 1-Mono-Carbonsäuren des Cyclopentans	2565
398.	**Werner, A.,** Ueber Acetylacetonverbindungen des Platins	2584
399.	**Cramer, W.,** Ueber α-disubstituirte Biguanide und Guanamine	2594
400.	**Walbaum, Heinrich,** Zur Kenntniss des Neroliöles . .	2603
401.	**Ruff, Otto,** Ueber die Existenz des Ammoniums . .	2604
402.	**Liebermann, C.,** und **Wiedermann, F.,** Ueber Farbstoffe der Aesculetinreihe .	2608
403.	**Thiele, Johannes** u. **Jaeger, Carl,** Ueber Dioxyfluorescein	2617
404.	**Ley, H.,** Ueber Oxyamidine. [Dritte Mittheilung über Acylhydroxylamine.]	2620
405.	**Weinland, R. F.,** u. **Stille, W.,** Ueber Substitution von Sauerstoff und Fluor in den Jodoverbindungen	2631
406.	**Weinland, R. F.,** u. **Schlegelmilch, Fr.,** Ueber Doppelsalze d. Antimonpentachlorids	2633
407.	**Klimont, J.,** Vorläufige Mittheilung über die Zusammensetzung der Cacaobutter . .	2636

		Seite
408.	**Feuerstein, W.,** u. **Duteit, M.,** Ueber das Phtalein des Oxyhydrochinons	2637
409.	**Posner, Theodor,** Zur Kenntniss der Disulfone. VII. Weitere Mittheilungen über die Mercaptole und Disulfone der Ketosäuren und die aus denselben entstehenden, schwefelhaltigen Säuren	2643
410.	**Falta, W.,** Ueber die Bildung von Harnstoff bei der Oxydation physiologischer stickstoffhaltiger Substanzen mit Permanganat in saurer Lösung	2674
411.	**Baeyer, Adolf** und **Villiger, Victor,** Ueber die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs	2679
412.	**Werner, A.,** und **Dinklage, K.,** Ueber nitrilopentachlorosmiumsaure Salze und die Constitution der Osmiamsäure	2698
413.	**Camps, R.,** Von der Amidophenylpropiolsäure zur Kynurensäure und deren Verwandten	2703
414.	**Peratoner, A.,** u. **Spallino, R.,** Ueber das sogenannte Jodacetylen	2718
415.	**Vongerichten, E.,** Notiz zur Darstellung des Morphenols	2722
416.	**Gutbier, A.,** Ueber eine neue gewichtsanalytische Bestimmungsmethode des Tellurs	2724
417.	**Gomberg, M.,** Ueber das Triphenylmethyl [III. Mittheilung]	2726
418.	**Brunck, O.,** Ueber einige krystallisirte, metallische Verbindungen des Aluminiums	2733
419.	**Brunck, O.,** Die Krystallform der Tellursäure	2735
420.	**Jaffe, M.,** Ueber den nach Pyramidongebrauch im Harn auftretenden rothen Farbstoff	2737
421.	**Brück, O.,** Zur Constitution der Dibromphtalsäure	2741
422.	**Paal, C.,** Ueber die Einwirkung von Amidosulfonsäure auf *p*-Chloranilin	2748
423.	**Paal, C.,** und **Hubaleck, M.,** Ueber die Einwirkung von Amidosulfonsäure auf Piperidin	2757
424.	**Renz, Carl,** Ueber Indium	2768
425.	**Lippmann, Ed.,** u. **Pollak, Isidor,** Ueber die Darstellung des Anthraphenons	2766
426.	**Lippmann, Ed.,** u. **Pollak, Isidor,** Ueber die Einwirkung von Chlorschwefel auf Anthracen	2767
427.	**Baeyer, Adolf,** u. **Villiger, Victor,** Ueber die Einwirkung des Hydroperoxyds auf Silberoxyd. Eine Erwiderung	2769
428.	**Mylius, F.,** und **Dietz, R.,** Uranylchlorid und Wasser	2774
429.	**Ephraim, Fritz,** Synthese von Indacenderivaten	2779
430.	**Curtius, Th.,** und **Müller, C.,** Bildung von Allophansäureester aus Oxysäureaziden	2794
431.	**Zelinsky, N.,** Zur Kenntniss des Hexamethylens	2799
432.	**Soden, H. v.,** und **Rojahn, W.,** Ueber das Vorkommen des Phenyläthylalkohols in Rosenölen. III.	2803
433.	**Soden, H. v.,** und **Rojahn, W.,** Ueber neue Citronenölaldehyde. [Vorläufige Mittheilung]	2809
434.	**Schlenker, Julius,** Ueber 4.5-Dimethylpyrimidin	2812
435.	**Leupold, Ernst,** Zur Kenntniss einiger ungesättigter aromatischer Säuren	2829
436.	**Thiele, Johannes,** u. **Jaeger, Carl,** Ueber Abkömmlinge des Oxyhydrochinons	2837
437.	**Thiele, Johannes,** und **Escales, Richard,** Ueber Condensationsproducte des 2.4-Dinitrotoluols	2842
438.	**Kühling, O.,** Ueber die gemeinschaftliche Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf Kupferoxyd	2849
439.	**Zincke, Th.,** Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Diazobenzolsulfosäure	2853
440.	**Zelinsky, N.,** u. **Zelikow, J.,** Ueber Trimethyltrimethylene	2856
441.	**Fischer, Emil,** und **Fourneau, Ernest,** Ueber einige Derivate des Glykocolls	2868
442.	**Zelinsky, N.,** Ueber Synthese der cyclischen tertiären Alkohole mit Hülfe von Magnesiumhalogenalkylen	2877
443.	**Fischer, Emil,** und **Armstrong E. Frankland,** Ueber die isomeren Acetohalogen-Derivate des Traubenzuckers und die Synthese der Glucoside	2885
444.	**Fischer, Emil,** Synthese der α, γ-Diaminobuttersäure	2900

		Seite
445.	**Sand, Julius,** Morpholin aus Aethylen mittels der Quecksilberäthyläthersalze	2906
446.	**Sand, Julius,** Cyclische Quecksilberkohlenstoffverbindungen	2910
447.	**Hesse, Albert,** Ueber ätherisches Jasminblüthenöl. VI.	2916
448.	**Engler, C.,** und **Frankenstein, W.,** Ueber Activirung des Sauerstoffes, VII. Mittheilung: Autoxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe	2938
449.	**Kostanecki, St. v.,** und **Lloyd, L.,** Studien in der Chromongruppe	2942
450.	**Einhorn, Alfred,** u. **Pfeiffer, Hermann,** Ueber das Disalicylid	2951
451.	**Miklaszewski, Bol.,** u. **Niementowski, St. v.,** Vergleichendes Studium der drei isomeren (β)-Aminophenylbenzimidazole. [VII. Mitthlg. über Anhydroverbindungen]	2958
452.	**Groschuff, Erich,** Ueber Isomerien in der Piperidinreihe	2974
453.	**Harries, C.,** und **Pappes,** Ueber eine Trimethyltriose	2979
454.	**Harries, C.,** und **Schauweeker, O.,** Ueber die Constitution des Citronellals	2981
455.	**Harries, C.,** Ueber das Verhalten des Kautschuks gegen salpetrige Säure	2991
456.	**Reverdin, Frédéric,** und **Crépieux, Pierre,** Einwirkung der Salpetersäure auf *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfamid; Nitraton v. *p*-Toluolsulfochlorid	2992
457.	**Reverdin, Frédéric,** und **Crépieux, Pierre,** Ueber einige Derivate des Toluol-*p*-sulfochlorids und des *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfochlorids	2996
458.	**Heffter, A.,** Ueber Cacteenalkaloïde. [IV. Mittheilung]	3004
459.	**Scholtz, M.,** Versuch der Spaltung einer optisch inactiven Base durch ein actives Halogenalkyl	3015
460.	**Spiegel, L.,** Dinitrophenylpyridinchlorid u. sein Alkali-Umwandlungsproduct	3021
461.	**Kunckell, F.,** und **Bauer, R.,** Ueber Phenacal-Benzamidin und einige Homologe	3024
462.	**Kunckell, F.,** und **Bauer, R.,** Einwirkung von Benzamidin auf einige aromatische Aldehyde	3029
463.	**Hofmann, K. A.,** u. **Strauss, Eduard,** Ueber das radioactive Blei. [III. Mittheilung]	3033
464.	**Stock, Alfred,** und **Blix, Martin,** Ueber das Borimid, $B_2(NH)_3$	3039
465.	**Sachs, Franz,** u. **Barschall, Hermann,** Ueber das Triketopentan. [I. Mittheilung]	3047
466.	**Duden, P.,** und **Heynsius, D.,** Ueber eine eigenthümliche Aufspaltung des Pyrrolringes	3054
467.	**Bistrzycki, A.,** und **Nowakowsky, L.,** Die Condensation von Benzilsäure mit Phenolen. [I. Mittheilung]	3068
468.	**Bistrzycki, A.,** und **Herbst, C.,** Ueber das *p*-Oxytriphenylcarbinol. [I. Mittheilung]	3073
469.	**Bistrzycki, A.,** und **Wehrbein, K.,** Synthese rein aromatischer tertiärer Säuren [Vorläufige Mittheilung]	3079
470.	**Bistrzycki, A.,** u. **Stelling, E.,** Das Verhalten von Brom zu den ungesättigten Condensationsproducten aus substituirten Benzaldehyden und Benzylcyanid	3081
471.	**Kehrmann, F.,** u. **Steiner, G.,** Ueber zwei neue Nitroaminodiphenylamine	3089
472.	**Kehrmann, F.,** und **Ott, Emil,** Ueber das 14. Isomere des Rosinduline	3092
473.	**Kehrmann, F.,** und **Nüesch, P.,** Ueber das 15. Isomere des Rosindulins	3099
474.	**Freund, Martin,** Ueber einige isomere Diamidobasen des 7-Cyanstilbens	3104
475.	**Freund, Martin,** Ueber die Fähigkeit des Di-*p*-amidophenyl-cyan-butadiëns zur Bildung substantiver Azofarbstoffe	3109
476.	**Freund, M.,** u. **Paradies, Th.,** Zur Kenntniss des Tetrazols	3110
477.	**Semmler, F. W.,** Ueber Hydrirung in der Terpenreihe. Ueber Myrcen und andere olefinische Verbindungen	3122
478.	**Hugershoff, A.,** Einwirkung von Halogenen auf Thioharnstoffe	3130
479.	**Hugershoff, A.,** und **König, W. Ch.,** Brom und Acetyl-	

		Seite
	diphenylthioharnstoff in Chloroformlösung	3136
480.	**Hantzsch, A., und Voegelen, E.,** Zur Kenntniss der sogenannten Iseamide und der echten Säureamide . . .	3142
481.	**Willstätter, Richard,** Umwandlung von Tropidin in Tropin	3163
482.	**Willstätter, Richard,** Oxydation des Conydrins . . .	3166
483.	**Witt, Otto N., und Schneider, Franz,** Ueber den α-Naphtoläthyläther und Abkömmlinge desselben . . .	3171
484.	**Spitzer, Fritz,** Ueber β-Naphtoxyessigsäure u. einige ihrer Derivate	3191
485.	**Colley, A.,** Einige Bemerkungen zu der Abhandlung der HHrn. Koenigs und Knorr über Derivate des Traubenzuckers	3205
	Berichtigungen	3208

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Armstrong, E. F. 2885.
Baeyer, A. 2679. 2769.
Barschall, H. 3047.
Bauer, R. 3024. 3029.
Baum, E. 2505.
Baur, E. 2460.
Behn, K. 2455.
Bevan, E. J. 2495. 2496.
Biltz, H. 2490.
Bistrzycki, A. 3068. 3078. 3079. 3081.
Blix, M. 3089.
Blum, H. 2467.
Brück, O. 2741.
Brunck, O. 2733. 2735.
Campe, R. 2703.
Colley, A. 3205.
Cramer, W. 2594.
Crépieux, P. 2992. 2996.
Cross, C. F. 2495. 2496.
Curtius, Th. 2794.
Dietz, R. 2774.
Dinklage, K. 2698.
Duden, P. 3054.
Dutoit, M. 2687.
Einhorn, A. 2951.
Engler, C. 2983.
Ephraim, F. 2779.
Escales, R. 2842.
Falta, W. 2674.
Feuerstein, W. 2687.
Fischer, E. 2543. 2868. 2885. 2900.
Fourneau, E. 2868.
Frankenstein, W. 2983.
Freund, M. 3104. 3109. 3110.
Gomberg, M. 2726.
Green, A. G. 2495.
Groschuff, E. 2974.
Gutbier, A. 2724.
Hantzsch, A. 2506. 3142.
Harries, C. 2979. 2981. 2991.
Heffter, A. 3004.
Herbst, C. 3078.
Hesse, A. 2916.
Heynsius, C. 3054.
Hofmann, K. A. 3033.
Hubaleck, M. 2757.
Hugershoff, A. 3130. 3136.
Jaeger, C. 2617. 2837.
Jaffe, M. 2737.
Jenks, R. L. 2496.
Kehrmann, F. 3089. 3092. 3099.
Klimont, J. 2636.
König, W. Ch. 3136.
Komppa, G. 2472.
Kostanecki, St. v. 2475. 2942.
Kühling, O. 2849.
Kunckell, F. 3024. 3029.
Kunz, J. 2524.
Lehmann, M. 2506.
Leupold, E. 2829.
Ley, H. 2620.
Liebermann, C. 2608.
Lippmann, E. 2766. 2767.
Lloyd, L. 2942.
Mamlock, L. 2499.
Manchot, W. 2479.
Marc, R. 2460.
Miklaszewski, B. 2958.
Müller, C. 2794.
Mylius, F. 2774.
Niementowski, St. v. 2958.
Noelting, E. 2467.
Nowakowsky, L. 3068.
Nüesch, P. 3099.
Ott, E. 3092.
Paal, C. 2748. 2757.
Pappos. 2979.
Paradies, Th. 3110.
Paul, L. 2475.
Peratoner, A. 2718.
Pfeiffer, H. 2951.
Pfeiffer, P. 2559.
Pinnow, J. 2528.
Pollak, I. 2766. 2767.
Posner, Th. 2643.
Renz, C. 2768.
Reverdin, F. 2992. 2996.
Rojahn, W. 2803. 2809.
Ruff, O. 2604.
Sachs, F. 3047.
Sand, J. 2906. 2910.
Schauwecker, O. 2981.
Schlegelmilch, F. 2688.
Schlenker, J. 2812.
Schmiedeberg, O. 2550.
Schneider, F. 3171.
Scholtz, M. 3015.
Semmler, F. W. 3122.
Soden, H. v. 2803. 2809.
Spallino, R. 2718.
Spiegel, L. 3021.
Spitzer, F. 3191.
Steiner, G. 3089.
Stelling, E. 3081.
Stille, W. 2681.
Stock, A. 3039.
Stoermer, R. 2455.
Strauss, E. 3033.
Tambor, J. 2475.
Thiele, J. 2617. 2837. 2842.
Villiger, V. 2679. 2769.
Voegelen, E. 3142.
Vongerichten, E. 2722.
Walbaum, H. 2603.
Wehrbein, K. 3079.
Weinland, R. F. 2681. 2688.
Werner, A. 2524. 2584. 2698.
Wiedermann, F. 2603.
Wilhelms, O. 2479.
Willstätter, R. 3163. 3166.
Wislicenus, J. 2565.
Witt, O. N. 3171.
Wolffenstein, R. 2499.
Zelikow, J. 2856.
Zelinsky, N. 2799. 2856. 2877.
Zincke, Th. 2853.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS XI