

Selbstverständlich kann das Wasser auch in dem Kolben selbst gesammelt werden, wenn man denselben, mit dem Tubulus nach oben, gut abkübt.

Verlischt die Flamme während des Versuches, so entfernt man den Stopfen mit der daran befindlichen Doppelröhre, bläst den Ballon zur Entfernung des darin befindlichen Knallgases aus, und führt die von neuem entzündete Flamme wieder ein.

Wie ersichtlich unterscheidet sich der oben beschriebene Apparat zur Demonstration der Synthese des Wassers von dem durch W. G. Mixter¹⁾ für denselben Zweck beschriebenen im Grossen und Ganzen dadurch, dass bei demselben statt des Daniell'schen Hahnes ein leicht herzustellender Glashahn zur Verwendung kommt.

Teschen, im August 1881.

Laboratorium der k. k. Staatsrealschule.

397. Arthur Michael: Zur Kenntniss des Paraconiins.

(Eingegangen am 3. September; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das auf Seite 1201 dieser Berichte enthaltene Referat über eine Arbeit von Hrn. Oeconomides veranlasst mich, einige Versuche über die Einwirkung von Ammoniak auf Butyliden und Isoamylidenbromid mitzutheilen.

Vor einiger Zeit²⁾ wurde nachgewiesen, dass Butylidenchlorid mit alkoholischem Ammoniak auf 180° erhitzt Paraconiin liefert. Man erhält nach dieser Methode leider eine sehr geringe Ausbeute an Base, welche aber durch Erhitzen bei höherer Temperatur (210—220°) etwas erhöht werden kann. Vortheilhafter ist es von Butylidenbromid, welches man durch Einwirkung von Phosphorchlorobromid auf Butylaldehyd erhält, auszugehen. Das Gemisch von einem Volumen des Bromids mit dem vierfachen Volumen starken, alkoholischen Ammoniaks wurde längere Zeit auf 200° erhitzt. Es wurde alsdann das Reaktionsprodukt mit Salzsäure neutralisiert, der Alkohol durch Erhitzen auf dem Wasserbade entfernt, und nach Zusatz eines Uberschusses von Kalilauge der Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Die zwischen 160—180° übergehende Fraktion war fast reines Paraconiin; die Ausbeute der Base war immerhin nur gering. In dem Alkohol ist etwas unzersetztes Butylidenbromid; nebenbei sind niedrige und höher siedende Produkte vorhanden.

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 2, 1880. — Ch. Centralbl. 17, 1881.

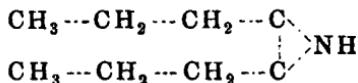
²⁾ Michael und Gundelach, Amer. Chem. Journ. II, 171.

Diese verhältnismässig leichte Gewinnung des Paraconiins war Veranlassung einer näheren Untersuchung der interessanten Substanz. Es wurde zuerst versucht, ob nicht durch Reduktion und Einwirkung von salpetriger Säure auf die reducirete Substanz das Azococonhydrin¹⁾ erhalten werden konnte. Die Reduktion zeigte bedeutende Schwierigkeiten. Durch längere Einwirkung von Natriumamalgam, sowie von metallischem Natrium konnte ich keine Reduktion nachweisen. Dagegen scheint Zinn in einer salzauren Lösung der Base, obwohl schwierig, auf das Paraconiin einzuwirken. Jodmethyl wirkte ziemlich heftig auf die reducirete Base ein und nach einiger Zeit schieden sich Krystallblätter aus dem Reaktionsprodukte aus²⁾. Das von den Krystallen getrennte Oel, mit Kalilauge und Wasserdampf behandelt, gab eine geringe Menge einer mit dem Wasserdampf übergehenden Base, welche abermals, mit Jodmethyl behandelt, Krystallblätter lieferte. Demnach scheint es, als ob bei der Reduktion eine secundäre Base entsteht, welche, da nach A. W. Hofmann das Conin zwei Wasserstoffatome mehr enthält als das Paraconiin, vielleicht mit dem Conin identisch ist.

Durch vorsichtige Oxydation des Paraconiins wurde neben Butter-säure eine geringe Menge einer festen Säure erhalten, welche über Kalk destillirt den Pyridingeruch verbreitete.

Aehnlich dem Butyldienchlorid und -bromid lieferte das Isoamylidenchlorid und -bromid, mit Ammoniak erhitzt, hoch siedende Basen. Sobald ich eine grössere Menge der Ausgangsprodukte darstellen kann, hoffe ich diese Reaktionen genauer zu untersuchen.

Vor einiger Zeit³⁾ habe ich für das Conin die Constitutionsformel



aufgestellt. Diese Formel war in Uebereinstimmung mit der Bildung der Buttersäure bei der Oxydation des Coniins, sowie mit der von Wertheim⁴⁾ beobachteten Thatsache, dass das Conylen die Fähigkeit

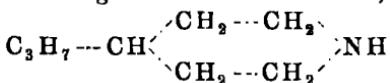
¹⁾ Ich hielt diese Substanz vor dem Erscheinen der schönen Arbeit von A. W. Hofmann für ein Nitrosohydrocouinin. Von dieser Ansicht aus habe ich vor zwei Jahren mit Hrn. Gundelach die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf das Nitrosodiäthylamin untersucht. Bildete sich bei dieser Reaktion ein Butylen, so würde die Auffassung des Coniins als ein Dicrotonylamin an Wahrscheinlichkeit gewinnen. Phosphorsäureanhydrid wirkt sehr heftig auf das Nitrosodiäthylamin ein; die dabei entwickelten Gase würden in Bromwasser aufgenommen. Es zeigte sich, dass nur Äthylenbromid bei der Reaktion entsteht, wonach man, nach der Analogie zu schliessen, das Coniin als eine Oktylverbindung ansehen muss.

2) Das Reaktionsprodukt der Einwirkung von Jodmethyl auf Paraconin ist flüssig.

³⁾ Amer. Chem. Journ. II, 172.

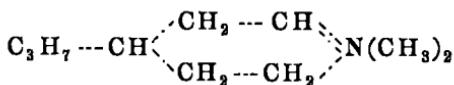
⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 127, 182.

besitzt mehr als zwei Atome Brom aufzunehmen. Letztere Thatsache und dass bei der Oxydation des Coniins keine Pyridincarbonsäure beobachtet wurde, schien mir die nahe liegende Annahme einer Pyridingruppe in dem Coniin auszuschliessen. Es ist das Verdienst des Hrn. Wischnegradsky¹⁾ durch die allerdings nicht völlig bewiesene Bildung einer Pyridincarbonsäure bei der Oxydation des Coniins sehr wahrscheinlich gemacht zu haben, dass diese Base eine Pyridingruppe enthält. Die von ihm aufgestellte Constitutionsformel ist, nach der Untersuchung von A. W. Hofmann, in



abzuändern.

Mit dieser Constitutionsformel sind die neueren Versuche A. W. Hofmann's²⁾ in Uebereinstimmung. Nach Hofmann findet bei der Bildung des Dimethylconiins eine „Atomwanderung“ statt³⁾; dieser Körper ist also ein Derivat des Homomethylconiins. Eine solche Annahme scheint mir nicht nothwendig. Dem Dimethylconiin darf die Constitutionsformel



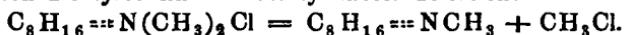
zukommen. Diese Verbindung vereinigt sich mit Jodmethyl zu $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{J} \cdots \text{N}(\text{CH}_3)_3$, eine Formel, die mit der Bildung des Conylens und Trimethylamins bei der Destillation des Körpers in Ueberein-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2815.

²⁾ Diese Berichte XIV, 705.

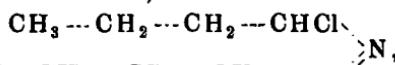
³⁾ Die Annahme einer ähnlichen „Atomwanderung“ ist in der letzten Zeit häufig angenommen worden; sie soll sogar in mehreren Fällen in der Kälte vor sich gehen. Da man sich dabei auf die Versuche von Hofmann über „Atomwanderung“ beruft, so dürfte eine Zergliederung der Hofmann'schen Reaktion nicht ohne Interesse sein. Erhitzt man z. B. das Phenyltrimethylammoniumjodid in einem zugeschlossenen Rohr bei genügend hoher Temperatur, so findet, wie bei der Destillation des Körpers, ein Zerfallen desselben in Dimethylanilin und Methyljodid statt. Die Wiedervereinigung dieser Körper ist unter gleichbleibenden Verhältnissen nicht möglich; es kann aber das Methyljodid eins der bei hoher Temperatur reaktionsfähigen Wasserstoffatome des Phenylkerns angreifen. Hierbei entsteht Dimethyltoluidin und Jodwasserstoffsäure. Die Jodwasserstoffsäure wirkt nun auf die erstere Verbindung unter Bildung von Monomethyltoluidin und Jodmethyl (vgl. Lauth, Bull. soc. chim. 19, 489) ein. Das gebildete Jodmethyl greift abermals ein Wasserstoffatom des Kerns unter Bildung von Methylxylidin und Jodwasserstoffsäure an. Obige Prozesse wiederholen sich, bis eine primäre Base gebildet wird. Wird das salzaure Dimethylanilin mit einem Überschuss von Methylalkohol unter richtigen Bedingungen erhitzt, so wird ohne Weiteres verständlich, dass sämtliche Wasserstoffatome des Kerns durch Methylradikale ersetzt werden können. Die von Hofmann beobachtete Bildung des Orthotoluidins aus dem jodwasserstoffsauren Salz des Methylanilins, im Gegensatz zu der Bildung des Paratoluidins aus dem salzauren Salze der Base, dürfte darauf beruhen, dass die erste Reaktion bei einer niedrigeren Temperatur sich vollziehen kann.

stimmung ist. Destillirt man das salzaure Salz des Dimethylconiins, welches die Constitution $C_8H_{16} \equiv N(CH_3)_2Cl$ besitzt¹⁾, so sollte es in Monomethylconiin und Methylchlorid zerfallen:

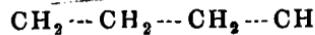
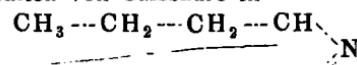


A. W. Hofmann hat diesen Versuch nicht ausgeführt, sondern begründet seine Auffassung durch das Verhalten des analogen salzauren Dimethylpiperidins, welches bei der Destillation in Methylpiperidin und Methylchlorid zerfällt. Die Constitution der von ihm untersuchten Piperidinderivate und die letzterwähnte Reaktion sind ganz wie beim Coniin aufzufassen²⁾.

Nimmt man die von Wischnegradsky angegebene Constitutionsformel des Paraconiins an, so ist seine Bildung aus Butyldenchlorid durch die Annahme zu erklären, es bilde sich zuerst die Verbindung



welche durch Abspalten von Salzsäure in

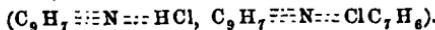


übergeht. Es wäre dies ein analoger Fall von Kohlenstoffverketzung, wie sie Wallach bei seiner schönen Untersuchung über Chloroxalbasen beobachtet hat. Dass eine innige Beziehung zwischen zwei durch vier andere Elemente getrennten Kohlenstoffatomen besteht, ist durch neuere Untersuchungen sehr wahrscheinlich geworden. R. Fittig hat kürzlich gezeigt, dass die Lactonbildung in der aromatischen Reihe auf dieselbe Ursache wie in der Fettreihe zurückzuführen ist; dass nämlich in beiden Fällen die Kette

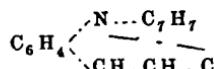


¹⁾ In dem Dimethylconiin ist das Stickstoffatom fünfwerthig; die Addition von Methyljodid oder Salzsäure kann also nur durch Auflösung der doppelten Bindung zwischen dem Stickstoff- und Kohlenstoffatom geschehen.

²⁾ Das Abspalten von Halogenwasserstoffsäure aus einer Ammoniumhalogenverbindung wurde zuerst von Claus und Himmelmann (diese Berichte XIII, 2045) beim Chiuolin beobachtet. Ihre Versuche lassen sich ähnlich wie bei dem Coniin erklären. Zu dem dreiwerthigen Stickstoffatom des Chinolines addiert sich Salzsäure sowie das Benzylchlorid, indem der Stickstoff dadurch fünfwerthig wird



Durch Verlust von Salzsäure bildet sich aus dem Benzylchinolinchlorid eine Verbindung von der Constitution:



Die Addition von Salzsäure zu dieser Verbindung kann, da das Stickstoffatom darin fünfwerthig ist, nur durch Auflösung einer der doppelten Bindungen zwischen Kohlenstoff und Stickstoff geschehen, wobei das ursprüngliche Benzylchinolinchlorid zurückgebildet wird.

vorkommt. Die Beziehung zwischen der Fettreihe und den Ortho-derivaten der aromatischen Reihe ist wahrscheinlich eine viel allgemeinere. Die der Orthoreihe eigenthümliche Condensationsfähigkeit dürfte bei gleicher Gruppierung der nämlichen Elemente stets wieder in der Fettreihe vorkommen. Es ist z. B. wahrscheinlich, dass die Analogie, welche zwischen der Bernsteinsäure und der Phtalsäure oder des Valerolactons und dem Lacton der *o*-Benzhydrolcarbonsäure existirt, wieder zwischen der γ -Amidobuttersäure und der Orthoamidophenyl-essigsäure oder den Reaktionsprodukten der Einwirkung von Essig-säureanhydrid auf Aethylendiamin und Orthophenylendiamin zum Vorschein kommen werde.

Dieses Gebiet der organischen Chemie ist noch nicht genügend erschlossen, um die dabei obwaltenden Gesetzmässigkeiten zu begründen. Es lassen sich aber schon jetzt einige Regelmässigkeiten namhaft machen. In dem normalen Hexylwasserstoff, sowie in seinen Halogenderivaten existirt eine innige Beziehung zwischen den Endkohlenstoffatomen. Es ist ferner wahrscheinlich, dass in dieser Kette die mittleren Kohlenstoffatome wenigstens zum Theil durch andere mehrwertige Elemente, wie Sauerstoff und Stickstoff, ohne die Verwandtschaft der Endkohlenstoffatome aufzuheben, ersetzt werden können. Wird eine der Endmethylgruppen der Hexylkette durch eine Amin- oder Hydroxylgruppe ersetzt und die andere Endmethylgruppe in eine Carboxylgruppe (wahrscheinlich auch eine Formyl- oder Carbinolgruppe) übergeführt, so kommt die Verwandtschaft bei dem Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe wieder zum Vorschein (Cumarin und Carbostyrol). Nach den Versuchen von Baeyer und Jackson ist es unwahrscheinlich, dass solche ringförmige Ketten in der Heptylreihe existiren können.

Werden in dem normalen Butylwasserstoff die Endmethylgruppen in Carbinol- oder Carboxylgruppen oder eine in eine Carbinolgruppe und die andere in eine Carboxylgruppe übergeführt, so existirt die innige Beziehung zwischen einem der Hydroxylsauerstoffatome und dem von diesem am entferntesten Kohlenstoffatome; ferner zwischen einem Stickstoff- und einem der entferntesten Kohlenstoffatome, wenn einer der Wasserstoffatome einer Endmethylgruppe durch eine Amingruppe und die andere Endmethylgruppe in Carboxyl (wahrscheinlich auch in Formyl- oder Carbinolgruppen) übergeführt wird. Wie in der Hexylkette eines der Endkohlenstoffatome durch Sauerstoff oder Stickstoff ersetzt werden kann, ohne die Verwandtschaft aufzuheben, so ist es wahrscheinlich, dass der Stickstoff sowie der Sauerstoff in obigen Verbindungen durch Kohlenstoff ersetzt werden kann, wodurch die Existenz einer ringförmigen Amylkette möglich wird. Für die

Existenz einer ringförmigen Kohlenstoffkette in der Butylreihe sprechen keine bis jetzt bekannten Thatsachen¹⁾.

Es fragt sich nun, warum in der aromatischen Reihe die Meta- und Paraverbindungen nicht die der Orthoreihe eigenthümliche Condensationsfähigkeit zeigen. Es kann dies nur darin liegen, dass die jetzigen Constitutionsformeln nicht der wirklichen Constitution dieser Körper entsprechen. Es wäre sonst kein Grund vorhanden, warum z. B. die Metaamidobenzoësäure nicht wie die Orthoamidophenylessigsäure ein inneres Anhydrid bilden sollte, da beide die Gruppierung $\text{CNH}_2\text{---C---C---COOH}$ besitzen; oder warum die Metaoxybenzoësäure nicht in ein Lacton übergeht. Man kann noch einen Schritt weitergehen und fragen, warum obige Erscheinungen in der fetten und orthoaromatischen Reihe vorkommen? Die gegenwärtig angenommenen Constitutionsformeln dieser Körper werden schwerlich eine Antwort gewähren können. Wahrscheinlich liegt der Grund in der räumlichen Vertheilung der Atome im Moleküle; und es lässt sich wohl hoffen, dass eine eingehende Erforschung des besprochenen Ge- bietes zu einer tieferen Einsicht in die Constitution der organischen Verbindungen führen wird.

Buffalo, V. S. Amerika, 20. August.

398. Oscar Jacobsen: Ueber die dritte Xylylsäure und eine ihr entsprechende Xylidinsäure.

[Mittheilung aus dem Rostocker Universitäts-Laboratorium.]
(Eingegangen am 8. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Oxydation des Pseudocumols hat bekanntlich bisher nur zu zweien von den drei Monocarbonsäuren geführt, welche sich von jenem Kohlenwasserstoff ableiten lassen.

¹⁾ Eine solche ringförmige Verkettung wird allerdings von Baeyer (diese Berichte X, 1861) in seiner zuletzt angegebenen Constitutionsformel der Brenzs- schleimsäure angenommen. Abgesehen davon, dass ein Körper von einer solchen Constitution nicht ohne Annahme mehrerer Atomumlagerungen aus der Schleimsäure abzuleiten ist, muss man noch annehmen, dass Brom glatt eine einfache Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen spalten kann. Es ist dies die dritte Art Kohlenstoffbindung, welche durch einen Strich repräsentirt wird, und trotzdem grund- verschiedene Eigenschaften von den zwei andern Arten besitzt. Die früher von Baeyer vorgeschlagene Constitutionsformel der Brenzsleimsäure (Ebendas. III, 517) ist in völliger Uebereinstimmung mit der Bildung derselben aus Schleimsäure (die Oxydbildung ist durch die γ -Stellung von zwei der Hydroxylgruppen bedingt). Eine Discussion der neueren Versuche von Baeyer über Furfurol würde hier zu weit führen, aber es scheint mir, als ob sie mit dieser Constitutionsformel sehr gut in Einklang stehen.