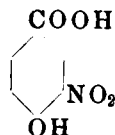
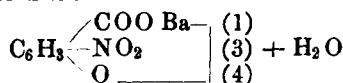


(Oxynitrodracylsäure), mit der sie in der That identisch ist, weshalb ihr auch die gleiche Constitution



zukommen muss.

Auch die aus beiden Säuren dargestellten Baryumsalze wurden in jeder Beziehung übereinstimmend gefunden. Dieselben krystallisiren in tiefrothen Wärrchen, die selbst in heissem Wasser nur sehr schwer löslich und nach der Formel



zusammengesetzt sind.

90. K. E. Schulze: Notizen.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Da es mir voraussichtlich für längere Zeit nicht möglich sein wird, meine Arbeiten im Gebiet der Theerchemie fortzusetzen, so sei es mir gestattet, meine bisherigen nicht veröffentlichten Erfahrungen hier in Form von Notizen mitzutheilen.

Neutrale Oele, Siedep. 170—210°.

Diese Fraction setzt sich meinen Erfahrungen nach zusammen aus circa:

- 50 pCt. durch Schwefel- oder Salzsäure verharzbaren Oelen,
- 15 » Trimethylbenzolen,
- 15—20 » Tetramethylbenzolen,
- 15—20 » Naphtalin.

Das früher aufgefundene Durol habe ich weiter durch Darstellung des Bibromderivats charakterisirt, dessen Eigenschaften durchaus mit den Angaben der Litteratur übereinstimmend befunden wurden. Die Hauptmenge der Tetramethylbenzole besteht aus Isodurol; das 1, 2, 3, 4-Tetramethylbenzol vermochte ich bisher noch nicht aufzufinden.

Nach dem Pentamethylbenzol habe ich noch nicht gesucht, Hexamethylbenzol, das ich durch Behandlung einer bei 250° siedenden Fraction mit Schwefelsäure zu isoliren hoffte, war nicht vorhanden, dafür erhielt ich ein nicht näher untersuchtes bei 20° schmelzendes Paraffin.

Phenole.

Durch fractionirte Sättigung beziehungsweise Darstellung der sulfosauren Kalisalze ist es mir gelungen *o*- und *p*-Kresol in krySTALLISIRTEM Zustande und *m*-Kresol von constantem Siedepunkt abzuscheiden. Die Mengenverhältnisse der 3 Kresole im Theer schätze ich wie folgt:

<i>m</i> -Kresol	circa	40 pCt.
<i>o</i> -Kresol	»	35 »
<i>p</i> -Kresol	»	25 »

Von den Xylenolen habe ich durch Darstellung der in überschüssiger Lauge unlöslichen Natronsalze beziehungsweise durch fractionirte Krystallisation der sulfosauren Kaliumsalze isolirt:

das 1, 3, 5 - Xylenol (Hauptmenge) und

» 1, 2, 4 - Xylenol, beide in reinem Zustande.

Betrachtungen über die Mengenverhältnisse der isomeren Theerbestandtheile führen zu folgendem Ergebniss: Die Metaverbindungen sind gegen Einwirkung hoher Temperaturen am beständigsten, oder: bei pyrogenen Synthesen aromatischer Verbindungen werden vorzugsweise Metaverbindungen gebildet.

Folgende Uebersicht illustirt das oben Gesagte:

m-Xylol: Hauptmenge.

o- und *p*-Xylol: weniger.

1, 3, 5 - Trimethylbenzol (3-*m*-Stellungen): Hauptmenge.

1, 3, 4 u. 1, 2, 3-Trimethylbenzol (je 1 *m*-Stellung): weniger.

1, 2, 3, 5-Tetramethylbenzol (3 *m*-Stellungen): Hauptmenge.

1, 2, 4, 5-Tetramethylbenzol (2 *m*-Stellungen): weniger.

1, 3 - Kresol: Hauptmenge.

1, 2, u. 1, 4 - Kresol: weniger.

1, 3, 5 - Xylenol: Hauptmenge.

1, 2, 4 - Xylenol: weniger.

Aus dieser Uebersicht ersieht man, dass unter den Isomeren die Verbindungen in vorwiegender Menge auftreten, die die meisten *m*-Bindungsverhältnisse enthalten.

Nitrirung der Kresole.

Die Kresole lassen sich direct nur äusserst schwierig nitriren. Mag man mit ganz verdünnter Säure oder auch in Eisessiglösung arbeiten, die Ausbeute an Mononitroderivat ist stets sehr gering.

Ganz anders als die freien Kresole verhalten sich die Kaliumsalze ihrer Sulfosäuren. Trägt man diese in die berechnete Menge Salpetersäure (1.1—1.2) ein, so tritt beim Erwärmen oder schon in der Kälte eine heftige Reaction ein, bei der ohne jegliche Bildung nitroser Dämpfe die ganze Masse zu einem Krystallbrei von nitrokresolsulfosaurem Kalium erstarrt. Die Sulfogruppe vermochte ich nicht zu eliminiren. Beim Erhitzen der Salze mit Salzsäure 1.12 auf 160° erhält man nach dem Erkalten das Kaliumsalz unverändert zurück. Mit Zinn und Salzsäure lassen sich die Nitrosalze leicht reduciren, und aus dem amidokresolsulfosauren Kalium lässt sich nun die Sulfogruppe mit Salzsäure leicht abspalten, wobei die Amidokresole gewonnen werden.

Benzolvorlauf.

Benzolvorlauf wurde mit verdünnter Schwefelsäure (1 Theil auf 2 Theile Wasser) behandelt.

Es trat eine heftige Reaction ein, nach deren Beendigung die Schwefelsäure klar abgezogen und im Wasserdampfstrom destillirt wurde. Das gewonnene Oel gab circa 30 pCt. an Natriumbisulfidlösung ab, ca. 40 pCt. waren durch Kali verseifbar, Cyanmethyl, und der Rest von 30 pCt. erwies sich als reines Benzol. Das aus der Bisulfidlösung abgeschiedene Oel konnte durch fractionirte Destillation zerlegt werden in Aceton und Methyläthylketon.

Das Benzol, das durch seinen Siedepunkt, seinen Geruch, sein spec. Gew. wie durch sein Nitroproduct unzweifelhaft als solches erkannt wurde, ist vermuthlich durch Synthese aus Acetylen entstanden; es ist erstens kaum anzunehmen, dass das im Vorlauf enthaltene Benzol mit so verdünnter Schwefelsäure Sulfosäure zu bilden vermochte, und dann wird bei solcher Verdünnung Benzolsulfosäure durch Wasserdampf nicht zerlegt, wovon ich mich besonders überzeugt habe.

Das Aceton wie das Methyläthylketon wurden analysirt. Beide sind im rohen Vorlauf nicht enthalten, sondern durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das in demselben gelöste Methyl- beziehungsweise Aethylacetylen entstanden. Alkohole liessen sich in dem mit Wasserdampf abgeschiedenen Oel nicht nachweisen, dasselbe war ohne jegliche Erwärmung mit Chloracetyl mischbar.

Pyridinbasen.¹⁾

Das Rohmaterial siedete wie folgt:

Bis 120°: 1 pCt.	bis 140°: 22 pCt.
› 125°: 4 pCt.	› 145°: 90 pCt.
› 130°: 7½ pCt.	› 150°: 100 pCt.
› 135°: 12 pCt.	

¹⁾ Diese Arbeit war bereits im October vorigen Jahres niedergeschrieben, doch wollte ich den Untersuchungen des Hrn. Prof. Lunge nicht vor-

400 g dieser Basen wurden in 700 ccm Salzsäure (1.1 spezifisches Gewicht) gelöst und darauf mit einer siedenden Lösung von 2000 g Quecksilberchlorid in 10 L Wasser vermischt.

I. Krystallisation. Das in Blättchen krystallisierende Doppelsalz zeigte nach mehrfachem Umkrystallisiren einen constanten Schmelzpunkt von 165°.

Die freie Base wurde durch Destillation des Doppelsalzes mit überschüssiger Natronlauge gewonnen. Geruch derselben nicht unangenehm. Siedepunkt constant bei 145°.

Platindoppelsalz, prächtig gelbrothe, durcheinandergewachsene Blättchen. Schmp. 219°.

0.4875 g gaben 0.1515 g Pt = 31.07 pCt.

Jodmethylat bildet sich langsam in der Kälte, leicht im geschlossenen Rohr bei 100°. Weisse Salzmasse, schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol. Ueber- und nebeneinander gelagerte Schuppen. Schmp. 235°.

Chlormethylatplatinchlorid. Sehr schwer lösliche, derbe, dunkelorange-farbene Krystalle, schmilzt nicht, schwärzt sich bei 262°.

0.206 g gaben 0.062 g Pt = 30.09 pCt.

Berechnet für $(C_7H_5N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$: 29.87 pCt.

Golddoppelsalz. Eigelbe Nadeln. Schmp. 126°. Unter Wasser bei circa 90° schmelzend.

0.2775 g gaben 0.122 g Au = 43.96 pCt.

Berechnet für $C_7H_5NHClAuCl_3$ 44.03 pCt.

Säure. 5 g der Base wurden in 100 ccm Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und allmählich mit einer siedenden Lösung von 18 g Permanganat in 400 ccm versetzt. Nach zweistündigem Verweilen auf dem Dampfbade war völlige Entfärbung eingetreten. Die überschüssige Säure wurde mit Natron abgestumpft, die Lösung filtrirt und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol extrahirt, der Auszug eingedampft, in wenig Wasser gelöst und mit Kupferacetat versetzt. Direct entstand kein Niederschlag, doch wurde derselbe sofort durch Zusatz eines Tropfens Salpetersäure hervorgerufen. Das sich ausscheidende Kupfersalz löste sich in siedendem Wasser und krystallisirte in derben blaugrünen Prismen. Es wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die freie Säure war leicht löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Bei gestörter Krystallisation erhielt ich sie in Form sehr feiner, voluminöser Nadeln, bei ganz langsamer und ruhiger Ausscheidung in Form derber Blättchen. Mit

greifen. Nach dem Erscheinen seiner Abhandlung im Heft 2, S. 127 freut es mich, seine Resultate im Wesentlichen mit den meinigen übereinstimmend gefunden zu haben.

Der Verfasser.

Eisenvitriol gab ihre Lösung eine gelbrothe Färbung, die auch beim Kochen unverändert bestehen blieb. Im Capillarrohr langsam erhitzt zerfiel sie bei 237° unter Schmelzung in Pyridin und Kohlensäure.

Der letztere Umstand, wie der niedrige Siedepunkt lassen sie mich für identisch halten mit dem $\alpha\alpha'$ -Lutidin Ladenburgs (diese Berichte XVIII, 47).

Die Schmelzpunkte des Quecksilberdoppelsalzes wie der Säure und ferner der Siedepunkt der Base, die ich abweichend gefunden habe, erheischen eine nochmalige Prüfung.

II. Krystallisation. Feine Nadeln, die bei 125° sinterten, bei 130° schmolzen. Die freie Base destillirte constant bei 144.5° ; sie riecht pyridinähnlich.

Platindoppelsalz. Ziemlich schwer lösliche Blättchen, schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 222° .

0.2475 g gaben 0.081 g Pt = 32.72 pCt.

$(C_6H_7NHCl)_2PtCl_4$ verlangt: 32.69 pCt.

Golddoppelsalz. Gelbe, salmiakähnliche Krystalle, leicht löslich in heissem Wasser. Schmp. 203° . Die Base ist demnach identisch mit γ -Picolin.

Jodmethylat bildet sich leicht schon in der Kälte. Es blieb bei gewöhnlicher Temperatur ölig. Das Chlormethylat gab auf Zusatz von Platinchlorid einen tief sammtbraunen Niederschlag. Die überstehende Flüssigkeit abfiltrirt und eingedampft ergab ein Platindoppelsalz mit einem Gehalt von 32.59 pCt. Platin. Der Schmelzpunkt lag bei 204° . Ob dasselbe mit dem γ -Picolindoppelsalz identisch ist, wage ich des so abweichenden Schmelzpunktes wegen nicht zu behaupten.

III. Krystallisation. Breite Nadeln, Schmp. 127° . Freie Base siedete von 113 — 144° . Wesentlich Pyridin. Platindoppelsalz ergab 33.89 pCt. Platin, während Pyridinplatinchlorid 34.31 pCt. erfordert. Neben den Nadeln vom Schmp. 127° konnten solche vom Schmp. 165° ausgelesen werden. Platindoppelsalz: Grosse geriefte Blättchen, goldblond, stark glänzend, Schmp. 216° Menge zur Analyse nicht ausreichend.

IV. Krystallisation: Haarfeine Nadeln, zu Büscheln vereinigt krystallisirend, Schmp. 127° . Freie Base Siedepunkt 156° α - γ -Lutidin.

Platindoppelsalz: hellorange Nadeln, Schmp. 227° unter Zersetzung. Platingehalt: 31.28 pCt.

Jodmethylat: In der Kälte fest, sehr unbeständig. Das Chlormethylat gab kein Platindoppelsalz; es trat auf Zusatz von Platinchloridoxydation einer Methylgruppe ein unter Bildung von Formaldehyd, der sich durch seinen charakteristischen Geruch in intensiver Weise bemerkbar machte.

Dies sonderbare Verhalten der Chlormethylate der γ -Picolins wie des α - γ -Lutidins verdient weiter verfolgt zu werden, macht es ja doch den Eindruck, als ob dies Verhalten durch die p -Stellung des einen Methyls gegenüber dem Stickstoff bedingt sei. Ist das der Fall, so wäre diese Reaction unter manchen Umständen werthvoll zur Entscheidung der Constitution einer Base.

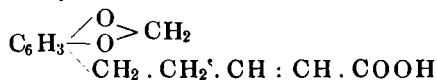
Laborat. der »Chemischen Fabrik Lindenhof, C. Weyl & Co.«
Mannheim.

91. C. Regel: Ueber die Oxydation der Hydropiperinsäuren.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Die Untersuchungen, welche über α - und β -Hydropiperinsäure von Fittig und Buri¹⁾ und zuletzt von Fittig und Weinstein²⁾ veröffentlicht worden sind, gestatten, nach den eigenen Worten letzterer, noch keinen ganz klaren Einblick in die Constitution dieser beiden isomeren Säuren, sie machen es indess wahrscheinlich, dass der α -Säure

die Formel $\text{C}_6\text{H}_3\text{—}\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}\text{CH}_2$ zukommt,
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$
wogegen für die β -Säure die Formel



sich als einigermassen wahrscheinlich zeigt; die entwickelten Formeln werden jedoch keineswegs als bewiesen betrachtet.

Von Herrn Prof. Fittig wurde mir daher vorgeschlagen, mit diesen in mancher Beziehung interessanten³⁾ Säuren nachstehende Oxydationsversuche vorzunehmen in der Hoffnung, hierbei für die Structur der Seitenketten neue Anhaltspunkte zu gewinnen.

I. Oxydation der α -Hydropiperinsäure.

Die verwendete α -Hydropiperinsäure wurde, nach der Angabe von Buri, durch Reduction von piperinsaurem Kalium mittelst Natrium-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 171.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 31.

³⁾ Brom wird nur von der α -Säure addirt, dagegen wird in der β -Säure ein Atom Wasserstoff des Benzolkernes durch Brom substituirt; Wasserstoff lagert sich nur an die β -Säure an; beim Erhitzen mit Kalilauge geht die α -Säure in die β -Säure über.