

Krystalle, welche bei weiterer Elektrolyse wieder in Lösung gehen. Der nach 48 Stunden unterbrochene Versuch lieferte bei der geschilderten Bearbeitungsweise ausser der erwähnten violetten Base *o*- und *p*-Chloranilin.

Bei Benutzung des Reactionselementes mit 1.5procentiger Schwefelsäure als Anodenflüssigkeit, porösem Kohlecylinder und einer Kohlenkathode sind in 40 Stunden 30 g Nitrobenzol vollständig reducirt. Ausbeute und Producte sind die gleichen, wie die, welche bei Einleitung eines Stromes entstehen.

Anders gestaltet sich der Versuch, wenn man die klare Lösung von 10 g Nitrobenzol in einem Gemisch von 100 ccm Alkohol und 30 ccm Salzsäure der elektrolytischen Reduction entweder durch Einleiten des Stromes oder als Kathodenflüssigkeit eines Reactionselementes unterwirft. Die Hauptmenge des Nitrobenzols wird in salzsaures Benzidin verwandelt, welches zum Theil bereits während der Elektrolyse auskrystallisirt. Gleichzeitig entsteht Azobenzol und Chloranilin. Die Ausbeuten der einzelnen Producte sind von der Dauer der Elektrolyse bezw. von der Stärke des Stromes abhängig.

Eine merkwürdige Umwandlung erleidet auch das Anilin bei der elektrolytischen Reduction in rauchender Salzsäure. Es bildet sich eine feste, äusserst zersetzliche Base, welche bereits bei dem Stehen an der Luft wieder in Anilin übergeht.

Genauere Angaben über die letzten Reactionen muss ich einer bald folgenden ausführlichen Veröffentlichung nach Abschluss der Untersuchung vorbehalten.

---

**348. Heinrich Goldschmidt und R. U. Reinders:**  
**Untersuchungen über die Geschwindigkeit des Uebergangs von**  
**Diazoamidokörpern in Amidoazoverbindungen.**

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

In unserer kürzlich erschienenen ersten Mittheilung<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand haben wir gezeigt, inwiefern die Umwandlungsgeschwindigkeit des Diazoamidobenzols beim Arbeiten in Anilinlösung von der Menge des zugesetzten salzsauren Anilins und von der Temperatur abhängig ist. Im Folgenden seien zunächst die Versuche besprochen, die wir mit anderen Diazoamidokörpern angestellt haben.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1369.

## 4. Diazoamidobenzoltoluol in Anilinlösung.

Nach den Untersuchungen von Goldschmidt und Baudach<sup>1)</sup> werden Diazoamidokörper, die ein oder zwei Radicale enthalten, die nicht Phenyl sind, durch salzsaures Anilin in Anilinlösung zunächst in Diazoamidobenzol verwandelt, das schliesslich in Amidoazobenzol übergeht. Eine Ausnahme schien das Diazoamidobenzoltoluol,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , zu bilden, das unter diesen Umständen das isomere *p*-Toluolazoanilin liefert. Wir haben daher zunächst diese Umwandlung studirt. Die Versuchsanordnung war ganz dieselbe, wie beim Diazoamidobenzol.

Tabelle 10.

Temperatur = 25°.

50 g Anilin.

1.295 g salzsaures Anilin (0.2 normal).

5.275 g Diazoamidobenzoltoluol (0.5 normal).

| t in<br>Stunden | Gewicht<br>des Ge-<br>menges | Gehalt<br>an<br>$C_{13}H_{13}N_3$ | cem<br>Stickstoff | Baro-<br>meter-<br>stand | Tempe-<br>ratur | Procente<br>Diazo-<br>stickstoff | k      |
|-----------------|------------------------------|-----------------------------------|-------------------|--------------------------|-----------------|----------------------------------|--------|
| 22.5            | 3.960                        | 0.3690                            | 22.8              | 772                      | 12.5            | 7.40                             | 0.0113 |
| 48.6            | 4.590                        | 0.4280                            | 12.4              | 764.7                    | 12.5            | 3.49                             | 0.0119 |
| 71.3            | 5.945                        | 0.5543                            | 7.6               | 768                      | 12.5            | 1.64                             | 0.0127 |
| 143.7           | 5.290                        | 0.4932                            | 2.6               | 753                      | 14.5            | 0.41                             | 0.0105 |

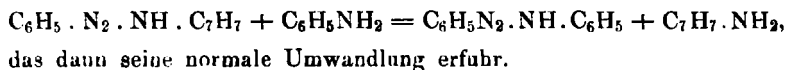
$$k = 0.0116.$$

Bei der Berechnung der Versuche wurde insofern etwas anders verfahren, als früher, indem in der Formel

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

für  $a$  nicht mehr 14.22, sondern 13.27, der Procentgehalt des Diazoamidobenzoltoluols an Diazostickstoff eingesetzt wurde.

Vergleicht man die gefundene Constante 0.0116 mit der bei der Umwandlung des Diazoamidobenzols bei derselben Temperatur und derselben Concentration des salzsauren Anilins erhaltenen, 0.0123, so fällt die nahe Uebereinstimmung auf. Dies veranlasste uns, zu untersuchen, ob nicht das Endproduct der Reaction vielleicht Amidoazobenzol sei. In der That zeigte es sich, dass dieser Körper und nicht das erwartete Toluolazoanilin vorlag. Das Diazoamidobenzoltoluol war demnach offenbar unter den obwaltenden Verhältnissen analog anderen Diazoamidokörpern, zunächst in Diazoamidobenzol übergegangen nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1347.

5. Umwandlung von *p*-Diazoamidotoluol in  
*p*-Toluidinlösung durch salzsaures *p*-Toluidin.

Diese Umwandlung wurde studirt, um die Verhältnisse beim Uebergang eines Diazoamidokörpers in eine Orthoamidoazoverbindung kennen zu lernen. Die Versuchsanordnung war ganz dieselbe, wie beim Arbeiten mit Anilin, nur musste natürlich des hohen Schmelzpunkts des *p*-Toluidins wegen eine höhere Temperatur gewählt werden. Die Berechnung der Geschwindigkeitsconstante erfolgte wieder nach der bekannten Formel, für *a* wurde 12.44, der Procentgehalt an Diazostickstoff im Diazoamidotoluol eingesetzt.

Tabelle 11.

Temperatur = 45°.

25 g *p*-Toluidin.0.1794 g salzsaures *p*-Toluidin (0.05 normal).2.812 g *p*-Diazoamidotoluol.

| t in<br>Stunden | Gewicht<br>des<br>Gemenges | Gehalt<br>an<br>$C_{14}H_{15}N_3$ | ccm<br>Stickstoff | Baro-<br>meter-<br>stand | Tem-<br>peratur | Procente<br>Diazo-<br>stickstoff | k       |
|-----------------|----------------------------|-----------------------------------|-------------------|--------------------------|-----------------|----------------------------------|---------|
| 22.3            | 4.5144                     | 0.4506                            | 36.9              | 768                      | 11              | 9.82                             | 0.00461 |
| 49.1            | 4.4678                     | 0.4459                            | 26.5              | 762                      | 10              | 7.10                             | 0.00496 |
| 74.5            | 4.7922                     | 0.4753                            | 20.2              | 767                      | 9               | 5.40                             | 0.00486 |
| 100.0           | 4.3282                     | 0.4320                            | 13.4              | 772                      | 11              | 3.76                             | 0.00519 |

 $k_{0.05} = 0.0049.$ 

Tabelle 12.

Temperatur = 45°.

25 g *p*-Toluidin.0.3587 g salzsaures *p*-Toluidin (0.1 normal).2.812 g *p*-Diazoamidotoluol (0.5 normal).

| t in<br>Stunden | Gewicht<br>des Ge-<br>menges | Gehalt<br>an<br>$C_{14}H_{15}N_3$ | ccm<br>Stickstoff | Baro-<br>meter-<br>stand | Tempe-<br>ratur | Procente<br>Diazo-<br>stickstoff | k      |
|-----------------|------------------------------|-----------------------------------|-------------------|--------------------------|-----------------|----------------------------------|--------|
| 21.7            | 4.4675                       | 0.4459                            | 28.6              | 773                      | 11              | 7.74                             | 0.0095 |
| 26.6            | 4.5160                       | 0.4507                            | 26                | 771                      | 11.5            | 6.93                             | 0.0095 |
| 46.5            | 4.4550                       | 0.4447                            | 16.7              | 766                      | 11.5            | 4.48                             | 0.0095 |
| 71.8            | 9.1776                       | 0.9161                            | 18.8              | 771                      | 13              | 2.45                             | 0.0098 |

 $k_{0.1} = 0.0095.$ 

Die Geschwindigkeitsconstante zeigt sich wieder proportional der Concentration des salzsauren Salzes. Ferner sieht man, dass die Umwandlung in den Orthoamidoazokörper beträchtlich langsamer vor sich geht, als die des Diazoamidobenzols in *p*-Amidoazobenzol. Für letztere Reaction hatten wir bei 45° und unter Anwendung einer

0.1 norm. Lösung von salzsaurem Anilin die Constante 0.081 gefunden, also einen fast neunmal so grossen Werth.

#### 6. Umwandlung des Diazoamidobenzols in Anilinlösung durch trichloressigsäures und dichloressigsäures Anilin.

Zur Aufklärung der Wirkungsweise des salzsauren Anilins beim Uebergang des Diazoamidobenzols in Amidoazobenzol schien es uns angezeigt, oben genanntes Salz durch andere Anilinsalze zu ersetzen. Ist es das Anilinsalz als solches, das die Umwandlung beschleunigt, so schien es nicht unwahrscheinlich, dass verschiedene Anilinsalze die Umwandlung gleich schnell bewirken würden.

Die Auswahl an Salzen, die zur Anwendung kommen konnten, war keine grosse. Anilinsulfat und ebenso Anilinoxalat sind bei 25° in Anilin so wenig löslich, dass sie nicht geeignet erschienen. Schwache organische Säuren konnten darum nicht angewendet werden, weil sie bei längerem Stehen in Anilinlösung in die Anilide übergehen. So zeigte es sich z. B., dass *o*-Toluylsäure zwar die Umwandlung, allerdings sehr langsam, bewirkt dass aber die Reaktionsgeschwindigkeit, je länger die Reaction dauert, immer kleiner wird, was durch die Bildung eines Anilids zu erklären ist. Von den drei Chloressigsäuren war Monochloressigsäure nicht brauchbar, denn als Anilinmonochloracetat in Anilin gelöst wurde, trat bald Abspaltung von Salzsäure ein. So blieben uns nur Trichloressigsäure und Dichloressigsäure übrig, die in Form der von Beamer und Clarke<sup>1)</sup> beschriebenen Anilinsalze zur Verwendung kamen. Von diesen Salzen war das Trichloracetat, das in Anilin leicht löslich ist, bequem zu verwenden. Das Dichloracetat hingegen löst sich in Anilin nicht leicht, sodass ziemlich verdünnte Lösungen in Anwendung kommen mussten.

Tabelle 13.

Temperatur = 25°.

25 g Anilin.

1.2776 g Anilintrichloracetat (0.2 normal).

2.46 g Diazoamidobenzol (0.5 normal).

| t in Stunden | Gewicht des Gemenges | Gehalt an $C_{12}H_{11}N_3$ | com Stickstoff | Barometerstand | Temperatur | Procente Diazo-stickstoff | k       |
|--------------|----------------------|-----------------------------|----------------|----------------|------------|---------------------------|---------|
| 20.6         | 3.340                | 0.2862                      | 23.3           | 752            | 15         | 9.39                      | 0.00877 |
| 44.5         | 4.145                | 0.3548                      | 17.7           | 761            | 16.5       | 5.78                      | 0.00871 |
| 71.5         | 4.655                | 0.3978                      | 11.7           | 762            | 18         | 3.39                      | 0.00871 |

$$k_{0.2} = 0.00873.$$

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 1067.

Das Anilintrichloracetat wirkt demnach langsamer, als Anilin-chlorhydrat, denn für letzteres wurde für  $k_{0.2}$  0.0123 gefunden. Noch langsamer verläuft die Umwandlung mit Anilindichloracetat, wie aus den folgenden Tabellen ersichtlich ist.

Tabelle 14.

Temperatur = 25°.

25 g Anilin.

0.2775 g Anilindichloracetat (0.05 normal).

2.46 g Diazoamidobenzol (0.5 normal).

| t in<br>Stunden | Gewicht<br>des<br>Gemenges | Gehalt<br>an<br>$C_{12}H_{11}N_3$ | ccm<br>Stickstoff | Baro-<br>meter-<br>stand | Tem-<br>peratur | Procente<br>Diazo-<br>stickstoff | k       |
|-----------------|----------------------------|-----------------------------------|-------------------|--------------------------|-----------------|----------------------------------|---------|
| 20.2            | 3.5806                     | 0.3175                            | 36.7              | 764                      | 15.5            | 13.50                            | 0.00111 |
| 47.0            | 5.8371                     | 0.5177                            | 52.6              | 758                      | 17              | 11.69                            | 0.00180 |
| 120             | 5.4810                     | 0.4860                            | 37.2              | 770                      | 16              | 9.00                             | 0.00165 |
| 191             | 7.4083                     | 0.6570                            | 33.7              | 764.5                    | 12              | 6.02                             | 0.00195 |

$$k_{0.05} = 0.00111.$$

Hier wurde nicht der Mittelwerth der gefundenen Constanten genommen, sondern der Anfangswerth. Es zeigte sich nämlich nach Beendigung des Versuches, dass die Anilininlösung eine kleine Menge Salzsäure enthielt, die wohl die nachherige starke Steigung der k-Werthe veranlasst hatte. Etwas Aehnliches zeigte sich bei der zweiten Versuchsreihe mit Anilindichloracetat (Tabelle 15), bei der die k-Werthe gleichfalls anstiegen. Bei der letzten Reihe (Tabelle 16) wurden die Werthe für k constant gefunden, Salzsäure war in der Lösung nicht nachweisbar. Die Salzsäureabspaltung bei den zwei ersten Versuchsreihen dürfte wohl durch eine Spur Feuchtigkeit bewirkt worden sein.

Tabelle 15.

Temperatur = 25°.

25 g Anilin.

0.555 g Anilindichloracetat (0.1 normal).

2.46 g Diazoamidobenzol (0.5 normal).

| t in<br>Stunden | Gewicht<br>des Ge-<br>menges | Gehalt<br>an<br>$C_{12}H_{11}N_3$ | ccm<br>Stickstoff | Baro-<br>meter-<br>stand | Tempe-<br>ratur | Procente<br>Diazo-<br>stickstoff | k       |
|-----------------|------------------------------|-----------------------------------|-------------------|--------------------------|-----------------|----------------------------------|---------|
| 46.4            | 3.770                        | 0.3311                            | 31.7              | 775                      | 14              | 11.42                            | 0.00205 |
| 70.25           | 3.870                        | 0.3399                            | 27.8              | 772                      | 13.5            | 9.75                             | 0.00232 |
| 117.4           | 4.340                        | 0.3812                            | 20.5              | 760                      | 13              | 6.31                             | 0.00300 |
| 167.7           | 4.390                        | 0.3855                            | 15.1              | 753.5                    | 16              | 4.51                             | 0.00297 |

$$k_{0.1} = 0.00205.$$

Tabelle 16.

Temperatur = 25°.

75 g Anilin.

2.22 g Anilindichloracetat (0.133 normal).

7.387 g Diazoamidobenzol (0.5 normal).

| t in<br>Stunden | Gewicht<br>des<br>Gemenges | Gehalt<br>an<br>$C_{12}H_{11}N_3$ | ccm<br>Stickstoff | Baro-<br>meter-<br>stand | Tem-<br>peratur | Procente<br>Diazo-<br>stickstoff | k       |
|-----------------|----------------------------|-----------------------------------|-------------------|--------------------------|-----------------|----------------------------------|---------|
| 19.7            | 3.540                      | 0.3091                            | 32.8              | 753                      | 9.5             | 12.55                            | 0.00276 |
| 67.9            | 5.855                      | 0.5112                            | 39.6              | 756                      | 12              | 9.08                             | 0.00287 |
| 93.3            | 5.300                      | 0.4627                            | 30.2              | 761                      | 13              | 7.68                             | 0.00286 |
| 165             | 4.610                      | 0.4025                            | 14.8              | 772                      | 14              | 4.37                             | 0.00311 |

$$k_{0.133} = 0.00289.$$

Die Proportionalität zwischen der Menge des Anilinsalzes und der Geschwindigkeitsconstante tritt auch in diesem Fall deutlich hervor. Die Concentrationen des Anilinsalzes verhalten sich, wie 0.5 : 1 : 1.33, die Geschwindigkeitsconstanten, wie 0.54 : 1 : 1.41.

Fasst man die mit den Anilinsalzen von Trichloressigsäure und Dichloressigsäure erhaltenen Resultate zusammen und vergleicht man sie mit den mit salzsaurem Anilin erzielten, so sieht man, dass die verschiedenen Salze ganz verschiedene Geschwindigkeitsconstanten ergeben; dies spricht schon dagegen, dass die Anilinsalze als solche an der Reaction theilgenommen sind. Vergleicht man die Werthe für  $k_{0.1}$ , wie sie sich unter Anwendung der verschiedenen Salze ergeben, mit einander, so erhält man folgende Zusammenstellung

|                          |                         |                          |
|--------------------------|-------------------------|--------------------------|
| $C_6H_5 \cdot NH_2, HCl$ | $C_6H_5NH_2, CCl_3COOH$ | $C_6H_5NH_2, CHCl_2COOH$ |
| $k_{0.1}$ 0.0060         | 0.00437                 | 0.00205                  |

Die Geschwindigkeitsconstanten zeigen demnach dieselbe Reihenfolge, wie die »Stärke« der Säuren, deren Salze als Katalysatoren zur Anwendung kamen. Dies sieht man besonders deutlich, wenn man die Inversionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Säuren, die bekanntlich dem Dissociationsgrad der in Wasser gelösten Säuren angenähert proportional sind, zum Vergleich heranzieht. Setzt man die Inversionsgeschwindigkeit und die Geschwindigkeit der Umlagerung von Diazoamidobenzol bei Anwendung von Salzsäure gleich 100, so ergeben sich folgende Verhältnisse:

|  | HCl | $CCl_3 \cdot COOH$ | $CHCl_2COOH$ |
|--|-----|--------------------|--------------|
| Inversionsgeschwindigkeit . . .                              | 100 | 75                 | 27           |
| Geschwindigkeit der Umlagerung<br>von Diazoamidobenzol . . . | 100 | 73                 | 34           |

Diese Beziehung zwischen der Umwandlungsgeschwindigkeit und dem Dissociationsgrad der Säuren<sup>1)</sup>, deren Anilinsalze zur Verwendung kommen, lässt es als sehr wahrscheinlich erscheinen, dass die Anilinsalze nicht als solche wirken, sondern dass sie in der Anilinlösung in Anilin und die Säure gespalten sind. Die Umlagerung der Diazoamidokörper wird durch den elektrolytisch dissociirten Antheil der Säure, resp. durch die in der Lösung enthaltenen Wasserstoffionen bewirkt.

Was den Grad der elektrolytischen Dissociation der Säure anbelangt, so dürfte derselbe wohl nur ein geringer sein. Nach den Versuchen von Goldschmidt und Baudach<sup>2)</sup> zeigt eine Lösung von salzsaurem Anilin in Anilin nur eine äusserst kleine Leitfähigkeit. Auffällig ist es dann aber, dass die Geschwindigkeitsconstante der Menge des salzsauren Anilins einfach proportional ist. Beim Arbeiten in alkoholischer Lösung tritt übrigens diese Erscheinung, wie später gezeigt wird, ebenfalls auf.

Man wird sich den Uebergang von Diazoamidokörpern in Amidoazokörper so vorzustellen haben, dass unter dem Einfluss der Wasserstoffionen die labile Modification (Diazoamidokörper) in die stabile Modification (Amidoazokörper) übergeht, gerade so, wie etwa Maleinsäure in Fumarsäure verwandelt wird. Wer an »intermediären Phasen« festhalten will, kann immerhin eine Spaltung in  $C_6H_5N_2Cl$  und  $C_6H_5NH_2$  annehmen. Dass sich diese beiden Körper nicht mehr zu Diazoamidobenzol, sondern zu Amidoazobenzol vereinigen, wird auf Rechnung der Wasserstoffionen gesetzt werden müssen.

Die Anschauung, dass ein Anilinsalz in Anilinlösung in seine Componenten gespalten sein soll, hat auf den ersten Blick etwas Befremdendes. Indessen steht die Erscheinung nicht vereinzelt da. Hier liegen dieselben Verhältnisse vor, wie bei der Lösung eines Hydrats in Wasser. Der ganze Unterschied zwischen der Lösung des Anilinsalzes in Anilin und der Lösung des Hydrats in Wasser dürfte darauf hinauskommen, dass man die Verbindung der Säure mit dem Anilin structurchemisch bequem deuten kann, während bei den Hydraten die Structurchemie meistens versagt. Da sich nun die Gründe für die Annahme, dass Hydrate in wässriger Lösung in Anhydrid und

<sup>1)</sup> Es soll hierdurch nicht etwa die Meinung erweckt werden, als ob die Dissociationsgrade der Säuren in verschiedenen Lösungsmitteln dieselben sein müssten, wie in Wasser. Dass dies nicht der Fall ist, haben wenigstens für Alkohol gerade die von dem Einen von uns ausgeführten Esterificirungsversuche, über die später berichtet werden wird, ergeben. Bei der Lösung von Säuren in Anilin scheint aber das Verhältniss der Dissociationsgrade von dem Verhältniss der in wässriger Lösung beobachteten Dissociationsgrade nicht stark abzuweichen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1375

Wasser gespalten sind, immer mehr und mehr häufen, so verliert auch die oben ausgesprochene Ansicht von der Spaltung der Anilinsalze in Anilininlösung ihr Fremdartiges.

Es war von Interesse, die oben ausgesprochene Analogie durch das Experiment zu stützen. Ein geeignetes Mittel schien das von dem Einen von uns aufgefundene Gesetz der molekularen Löslichkeitserhöhung<sup>1)</sup> zu bieten. Darnach wird die Löslichkeit eines krystallwasserhaltigen Salzes durch Zusatz von indifferenten Substanzen zum Wasser erhöht und zwar durch äquimolekulare Mengen verschiedener Stoffe in gleichem Grade. Wenn demnach eine Analogie zwischen Hydraten und Salzen der Basen vom Anilintypus besteht, so wird die Löslichkeit eines derartigen Salzes in der Base, von der es derivirt, durch den Zusatz indifferenten Körper in gleicher Weise zunehmen müssen. Zunächst wurden einige Versuche über die Löslichkeit von Anilinchlorhydrat in Anilin mit und ohne Zusätze ausgeführt. Bei 25° lösen 100 Theile reines Anilin 2.07 Gewichtstheile Salzsäure (als salzsaures Anilin eingetragen). Ist im Anilin ein halbes Grammmolekül Acetanilid (auf 1000 g Anilin gerechnet), so lösen sich 2.78 pCt. Salzsäure, ein halbes Grammmolekül Campher erhöht die Löslichkeit auf 2.28, ein halbes Grammmolekül Menthol auf 2.34. Wenn nun auch die Löslichkeitserhöhungen bei Zusatz äquimolekularer Mengen verschiedener Substanzen nicht gleich sind, so ist doch die Thatsache, dass die Löslichkeit erhöht wird, unbestreitbar.

Die eben erwähnten Versuche wurden alle in der Weise ausgeführt, dass Anilin, resp. die Lösung des indifferenten Stoffes in Anilin, und salzsaures Anilin in verschlossenen Gefässen zunächst einige Zeit auf 60—70° erwärmt wurde; dann wurde das Gefäss in einen auf 25° erwärmten Thermostaten gehängt und nach 48 Stunden wurde eine Probe herausgenommen und analysirt. Da es sich indessen zeigte, dass neue Proben, die nach längerem Stehen genommen wurden, immer mehr und mehr Salzsäure enthielten, während das Gemisch sich dunkel färbte, so wurden noch einige Proben mit pikrinsaurem *p*-Toluidin in *p*-Toluidinlösung genommen. Die Ausführung der Versuche erfolgte in ähnlicher Weise, die Löslichkeiten beziehen sich hier auf 45°. Ich gebe in folgender Tabelle die Versuche mit reinem *p*-Toluidin und mit den Lösungen von Campher und Menthol.

| Angewandtes<br>Gemenge   | 10 g Paratoluidin<br>4 g Pikrat | 10 g Paratoluidin<br>4 g Pikrat<br>1.56 g Menthol | 10 g Paratoluidin<br>4 g Pikrat<br>1.52 g Campher |
|--|---------------------------------|---|---|
| Gewth. Pikrinsäure<br>in 100 Gewth.<br><i>p</i> -Toluidin gelöst | 19.5                            | 24.9  | 23.7  |

<sup>1)</sup> H Goldschmidt, Z. f. phys. Chem. 17, 145.



Also auch hier tritt eine starke Erhöhung der Löslichkeit ein. Als ein weiteres Argument für die Annahme, dass Anilinsalze in Anilinlösung in Säure und Base gespalten sind, kann noch Folgendes angeführt werden. Schwache Säuren, wie Benzoëssäure, *o*-Toluylsäure etc. vermögen in Anilinlösung und auch in Dimethylanilinlösung Diazoamidobenzol in Amidoazokörper zu verwandeln. Nun hat es sich bei Versuchen über die Löslichkeit solcher Säuren in Dimethylanilin gezeigt, dass bei 25° aus den gesättigten Lösungen nicht ein Salz, sondern die freie Säure auskrystallisirt. Dies zeigte sich z. B. noch bei einer relativ starken Säure, der *p*-Nitrobenzoëssäure.

Amsterdam, Universitätslaboratorium.

### 349. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Siebzehnte vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

#### Erster Abschnitt: Ueber $\alpha$ -Pinonsäure.

In der dreizehnten und fünfzehnten Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich ein Oxydationsproduct des Pinens — die  $\alpha$ -Pinonsäure — beschrieben und Versuche mitgetheilt, welche den Zweck hatten, durch Abbau derselben ihre Constitution zu bestimmen. Das erste Oxydationsproduct der  $\alpha$ -Pinonsäure ist die Pinsäure, welche wegen ihrer grossen Beständigkeit einem directen weiteren Abbau durch Oxydation Schwierigkeiten in den Weg legt. Ich habe daher am Schlusse der fünfzehnten Mittheilung vorläufige Versuche erwähnt, welche durch Einführung von Brom und Ersatz desselben durch Hydroxyl zu einer Oxypinsäure führten, von der zu erwarten stand, dass sie leicht der Oxydation zugänglich sein würde. Diese Erwartung hat sich auch bestätigt, und ich lasse deshalb hier die genauere Beschreibung der gebromten Pinsäure und der Oxypinsäure folgen, sowie die Oxydationsproducte der letzteren, den Aldehyd der Norpinsäure und die Norpinsäure selbst.

Die Untersuchung hat ergeben, dass die Pinsäure die Gruppe . . .  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  enthält, indem es gelang, aus dem Monobromderivat der Säure eine  $\alpha$ -Oxysäure darzustellen, welche durch Abspaltung von Kohlensäure in einen Aldehyd und in die zugehörige Säure verwandelt werden konnte. Unter Zugrundelegung der von mir l. c. S. 14 aufgestellten Formel der Pinsäure lassen sich diese Körper

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 22, 326.