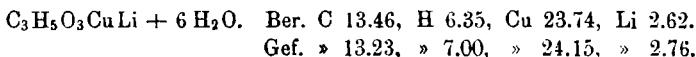


all den Fällen, wo die Nitratlösung, sei es durch zu viel Wasser, oder sei es durch zu geringe Stärke des Alkohols, keine gesättigte ist, auch keine Abscheidung von sechsseitigen Täfelchen erfolgt.

Ein Kupfer-Lithiumglycerat wurde auf folgende Weise erhalten: In eine heisse Lösung von 4 g Lithiumhydroxyd in 60 ccm Wasser und 60 ccm Alkohol (96°) giesst man eine bei 60° gesättigte Lösung von Kupferacetat in 25 ccm Wasser, 50 ccm Spiritus und 2 g Glycerin. Die Mischung wird noch heiss filtrirt und ihr dann 200 ccm Alkohol (96—100°) und 60—80 ccm Aether zugegeben. Nach ein- bis zweitägigem Stehen im Eisschrank scheiden sich blaue, langgestreckte, sechsseitige Plättchen aus. Man wäscht dieselben mit wenig Alkohol ab und trocknet sie zuerst zwischen Filtrirpapier und dann ohne Absorptionsmittel im Vacuum. Die Ausbeute beträgt 3—3.5 g.

Das Kupferlithiumglycerat stellt nach dem Trocknen ein ultramarinblaues Krystallpulver dar, das sich bei Luftabschluss gut hält. In Wasser löst es sich sehr langsam. Sein Verhalten beim Erhitzen und gegen Säuren gleicht dem des Kupfernatriumglycerats.



Weitere Versuche, behufs Darstellung von Kupferalkali-Verbindungen, welche den oben beschriebenen ähnlich zusammengesetzt sind, sind im Gange.

242. C. Loring Jackson und Waldemar Koch: Die Einwirkung des Jods auf das Bleisalz des Brenzcatechins.

[Vorläufige Notiz.]

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Schon seit einiger Zeit hat es nicht an Versuchen gefehlt, das dem Parabenzochinon isomere Orthochinon darzustellen. Am erfolgreichsten waren die Versuche von Th. Zincke¹⁾; denn obgleich ihm die Darstellung des Orthochinons selbst nicht gelang, so erhielt er doch Tetrachlor- und Tetrabrom-Substitutionsproducte desselben.

Nun schien es uns, dass das Mislingen aller bisherigen Versuche der Unbeständigkeit des Orthochinons, oxydirenden Mitteln gegenüber, zuzuschreiben sei. Folglich sahen wir uns nach einer Bildungsweise um, welche es uns möglich machen würde, alle oxydirenden Substanzen fern zu halten. Am meisten Erfolg schien uns die Einwirkung des Jods auf das Bleisalz des Brenzcatechins zu ver-

¹⁾ Diese Berichte 20, 1777.

sprechen. Um diese Reaction auf ihre Anwendbarkeit zu prüfen, stellten wir zuerst Versuche mit Hydrochinon an.

Versuche mit Hydrochinon.

Zu 10 g Hydrochinon, in Wasser aufgelöst und mit der berechneten Quantität Aetzkali neutralisiert, wurde die berechnete Menge Bleizucker zugesetzt. Das auf diese Weise gebildete Bleisalz des Hydrochinons schwärzt sich sehr rasch an der Luft, doch konnte keine Oxydation zu Chinon nachgewiesen werden. 5 g Jod wurden nun in möglichst wenig Alkohol aufgelöst und diesem Bleisalze hinzugefügt. Augenblicklich entwickelte sich ein starker Chinongeruch, während Bildung von Jodblei stattfand. Dies wurde abfiltrirt, die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten hinterliess diese Aetherlösung gelbe Krystalle, welche den charakteristischen Geruch des Chinons besasssen. Dieser Rückstand wurde dann sublimirt, wodurch wir schöne gelbe Krystalle erhielten, welche alle Eigenschaften des Benzochinons zeigten.

Versuche mit Brenzcatechin.

Die ersten Versuche wurden genau wie mit Hydrochinon ausgeführt. Es fand allerdings die Bildung des Jodbleis statt, doch entwickelte sich kein charakteristischer Chinongeruch, und die Aetherlösung hinterliess nichts als einen dunkelbraunen Rückstand, welcher durchaus keine Eigenschaften des zu erwartenden Orthochinons zeigte. Da dieser Misserfolg wahrscheinlich der Zersetzung des Orthochinons durch Alkohol oder Wasser zuzuschreiben war, so unternahmen wir Versuche mit Ausschliessung dieser Lösungsmittel.

Das sehr beständige Bleisalz des Brenzcatechins wurde gut getrocknet, mit Chloroform vermischt und ungefähr die Hälfte der berechneten Quantität Jod, in Chloroform aufgelöst, hinzugefügt. Es fand wieder Bildung von Jodblei statt, und wir erhielten beim Abfiltriren eine granatrote Chloroformlösung. Die Abwesenheit von Jod in dieser Lösung bewiesen wir durch Ausschütteln mit wässriger Stärkelösung. Es bildete sich keine blaue Farbe.

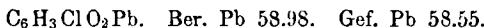
Aus dieser rothen Chloroformlösung haben wir den in Auflösung befindlichen Körper bis jetzt noch nicht in fassbarer Form erhalten können. Bei der Verdunstung des Chloroforms hinterbleibt ein öliger Rückstand, welcher sich weder krystallisiren noch im vacuo destilliren lässt. Beim Erhitzen findet Zersetzung statt, gleichfalls beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol.

Durch die im Folgenden beschriebenen Versuche haben wir jedoch bewiesen, dass der in Auflösung befindliche Körper das Orthochinon ist, welches mittels unserer Reaction aus Brenzcatechin gebildet wird.

1. Prüfung auf Brenzcatechin: Erstens prüften wir unsere Lösung auf die Gegenwart von Brenzcatechin, indem wir mit Wasser ausschütteten¹⁾). Unsere wässrige Lösung und folglich auch unsere Chloroformlösung enthielten kein Brenzcatechin.

2. Reductions-Versuche mit Schwefelammonium: Unsere rothe Chloroformlösung wurde mit wässriger Schwefelammoniumlösung ausgeschüttelt, wodurch die rothe Farbe augenblicklich zerstört wurde. Die farblose Chloroformlösung wurde dann nochmals mit Wasser ausgezogen, die wässrigen Lösungen vereinigt, das überschüssige Schwefelammonium mittels Salzsäure zerstört und der Schwefel abfiltrirt. Das Filtrat wurde dann mit Aether ausgezogen und der aus der Aetherlösung erhaltene krystallinische Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle sind mit Brenzcatechin identisch. Sie geben mit Bleizucker behandelt das charakteristische Bleisalz des Brenzcatechins und schmelzen constant bei 103.5° (Schmelzpunkt des Brenzcatechins 104°).

3. Versuch mit gasförmiger Salzsäure: Trockne gasförmige Salzsäure wurde in die rothe Chloroformlösung eingeleitet. Beim Verdunsten hinterblieb ein harziger Rückstand, aus welchem wir durch Behandeln mit kaltem Benzol einen krystallinischen Körper erhielten. Da die Chinone die einzigen Körper sind, welche diese Reaction mit Salzsäure zeigen, so ist dies ein sicherer Beweis, dass das Orthochinon in unserer Chloroformlösung zugegen ist.



Chlor wurde qualitativ nachgewiesen.

Dieser Körper ist also das Bleisalz des Monochlorbrenzcatechins. Es findet hier also eine Reduction des Orthochinons zu Brenzcatechin, unter gleichzeitigem Eintritt eines Chloratoms in den Benzolkern, statt. Da die Chinone die einzigen Körper sind, welche diese Reaction mit Salzsäure zeigen, so ist dies ein sicherer Beweis, dass das Orthochinon in unserer Chloroformlösung zugegen ist.

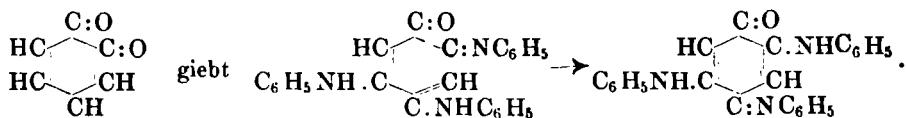
4. Versuch mit Anilin: Die rothe Chloroformlösung wurde fünf Minuten lang mit einem Ueberschuss von Anilin auf dem Wasserbade gekocht. Beim Verdunsten blieb ein krystallinischer Körper zurück, welcher, aus Benzol umkristallisiert, bei 203° constant schmolz:



Dieser Körper ist also das Dianilidochinonanil, und zwar fanden wir, dass er mit dem aus Parachinon bereiteten Dianilidochinonanil vollkommen identisch ist. Um dies zu erklären, müssen wir eine

¹⁾ Brenzcatechin lässt sich auf diese Weise aus Chloroformlösung entfernen, wie wir durch einen Nebenversuch bewiesen.

Umlagerung des zuerst gebildeten isomeren Dianilidochinonanils annehmen, wie folgt:



Wenn man Parachinon mit Anilin in Chloroformlösung behandelt, so erhält man nur das Dianilidochinon und muss Eisessig als Lösungsmittel anwenden, um das Anil zu erhalten. Beim Orthochinon findet die Bildung dieses Körpers schon in Chloroformlösung statt. Die leichtere Ersetzbarkeit des Sauerstoffs ist jedoch beim Orthochinon zu erwarten.

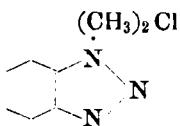
Alle diese soeben beschriebenen Versuche weisen darauf hin, dass das Orthochinon in der rothen Chloroformlösung zugegen ist. Wir werden es in Zukunft nicht an weiteren Versuchen fehlen lassen, desselben habhaft zu werden; doch da dies jedenfalls mit den grössten Schwierigkeiten verbunden sein wird, so veröffentlichen wir vorläufig diese Resultate, um uns das ungestörte Fortarbeiten in dieser Richtung vorzubehalten. Ebenfalls behalten wir uns die weitere Ausdehnung unserer Reaction auf andere Phenole vor.

Haward Universität. Cambridge (U. S. A.), 26. Mai 1898.

243. R. Nietzki und Alfred Raillard: Ueber Azammoniumverbindungen.

(Eingegangen am 8. Juni.)

Mit dem Namen Azammoniumverbindungen bezeichnen wir die quaternären Alkylderivate der Benzolazimide, welche nach dem Typus:



constituirt sind.

Solche Körper sind einerseits von Zincke und seinen Mitarbeitern, andererseits von Nietzki und Braunschweig durch directes Methylieren der Azimide, sowie des Azimidols¹⁾ dargestellt worden. Versuche, diese Körper durch directe Behandlung unsymmetrisch alkylirter Orthodiamine mit salpetriger Säure darzustellen, schlugen bisher bei den einfachsten Körpern dieser Art fehl. Nur bei einigen

¹⁾ Nietzki und Braunschweig, diese Berichte 19, 3381.