

Ueberführung des Stickstoffs in Harnstoff, wie Jolles<sup>1)</sup> 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. Gesamtstickstoff 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<sup>2)</sup> eine Verbindung von Fluorescein mit Schwefelsäure und von Orcinphthalein mit Salzsäure dargestellt und analysirt. Kurze Zeit darauf haben Dale und Schorlemmer<sup>3)</sup> 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 salzaures und ein schwefelsaures Salz. Claisen und Ponder<sup>4)</sup> beobachteten ein rothes unbeständiges Additionsproduct von Salzsäure und Dibenzalaceton, Wallach<sup>5)</sup> untersuchte genauer schon früher beobachtete Additionsprodukte von Halogenwasserstoffsäuren und Cineol. A. G. Perkin<sup>6)</sup> hat endlich eine ganze Reihe von salzartigen Verbindungen gelber Farbstoffe beschrieben und gezeigt, dass die Quercetingruppe, welche

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiolog. Chem. 29, 238.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 183, 27, 68 [1876]. <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 196, 84 [1879].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 223, 142 [1884]. <sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 216, 281 [1888].

<sup>6)</sup> 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<sup>1)</sup> den Versuch gemacht, die Natur derselben durch Vierwertigkeit des Sauerstoffs zu erklären, indem sie annahmen, dass der Sauerstoff sich Säuren gegenüber ebenso vierwertig 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 Vierwertigkeit 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 Vierwertigkeit 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, wohlcharakterisierte 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

<sup>1)</sup> Chem. Soc. Tr. 75, 710 [1893].

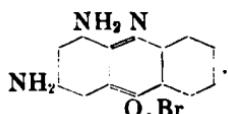
die Basicität des Sauerstoffs so erhöht, dass auch gewöhnliche Säuren gut krystallisirte Salze geben, wie z. B. beim Cineol. Diese Salze werden, wie die Salze schwacher Ammoniakbasen, durch Wasser zer-setzt. Wenn aber in einem Molekül günstig wirkende Gruppen enthalten sind, so kann die Basicität des Sauerstoffs so gesteigert werden, dass die Salze, wie z. B. beim Dimethylpyron, aus Wasser umkry-stallisirbar 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 Ammoniak-salzen 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 Ein-wirkung, 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 Roth-färbung zersetzt wird. Indessen hat namentlich Kehrmann<sup>1)</sup> eine Klasse der von ihm untersuchten complicirten Verbindungen durch die Annahme eines vierwertigen Sauerstoffs zu erklären versucht, indem er z. B. das Diaminophenazoxoniumbromid folgendermaassen formulirt:



<sup>1)</sup> 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.

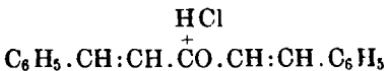
Für die Oxoniumtheorie spricht außer dem Umstand, dass die Salze der Sauerstoffverbindungen wie die Ammoniumsalze zusammengesetzt sind, 1) der Umstand, dass diese Salze nicht als chemische Verbindungen des zweiwerthigen Sauerstoffs im Sinne der älteren Valenztheorie aufgefasst werden können, und 2) dass 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 salzsäuren Salz desselben nicht die Formel



sondern:



zukommt. Auch spricht dafür in entscheidender Weise das ganz gleiche Verhalten der Aether einerseits, und der Ketone und Aldehyde andererseits, gegen die complexen Säuren.

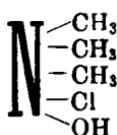
2) Dieselben Einflüsse, welche die Basicität des Stickstoffs erhöhen und verkleinern, wirken in demselben Sinne auf die Basicität des Sauerstoffs.

Hat das Wasser basische Eigenschaften? Wir sind geneigt, diese Frage zu verneinen, da die Säuren zwar auf das Wasser einwirken und durch dasselbe ionisiert 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 Alkylierung 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 Alkylierung wird die Basicität des Stickstoffs noch erhöht, das neutrale Schwefeläthyl wird zu einer Base, dem Triäthylsulfiniumhydroxyd, und demgemäss ist zu vermuten, dass, wenn es gelänge, ein Trialkyloxoniumhydroxyd darzustellen, dieses eine kräftige Base sein würde. Folgende Tabelle verdeutlicht diese Verhältnisse:

$\text{NH}_3$	$\text{OH}_2$	$\text{SH}_2$
Base	neutral	sauer
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
starke Base	schwache Base	neutral
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$	$\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$	$\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$
sehr starke Base	hypothetische Base	Base

Eine weitere Bestätigung für diese Ansicht liefern die Betrachtungen, welche Willstätter<sup>1)</sup> 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<sup>2)</sup> beobachteten Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine, in einer Addition besteht, muss dieses hypothetische Additionsproduct die Formel

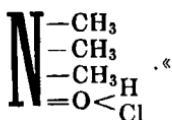


besitzen. Da dieses aber sofort zerfällt, kann es nicht identisch sein mit dem äusserst beständigen Chlorhydrat der Trialkylaminoxyde; Willstätter sagt darüber S. 1638:

»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 Stickstoffsauerstoffdoppelbindung der Angriffspunkt für diese Additionen ist, sondern der Sauerstoff allein, indem er in den vierwertigen Zustand übergeht (man vergleiche die Arbeiten von Collie und Tickle,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1636 [1900].    <sup>2)</sup> 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.

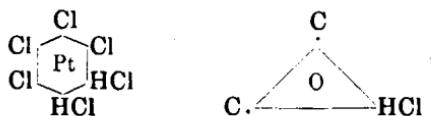
Eine auffallende Erscheinung bei den Oxoniumsalzen ist, dass die Spannung, in der das Sauerstoffatom sich befindet, die Basicität zu vergrössern scheint. So ist das Cineol, welches durch Säuren leicht gesprengt wird, besonders ausgezeichnet durch die Leichtigkeit der Salzbildung. Ebenso sind die Ketone, 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 chinoide 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 krystallisiert, 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 Vierwertigkeit 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 Chlorwasserstoffmoleköl könnte dann nicht nur durch Säuren, sondern auch durch andere Moleküle ersetzt werden, und in der That existieren 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<sup>1)</sup> etwas Ähnliches über die doppelte Bindung geäussert hatte, stellte Thiele<sup>2)</sup> eine genauer präzisirte 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 gelückt 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-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 298, 202 [1897]. <sup>2)</sup> 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 komplexe Säuren: Ferrocyanwasserstoffsäure, Ferricyanwasserstoffsäure, Kobaltcyanwasserstoffsäure, 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 Kobaltcyanalkalium angewendet, die mit Salzsäure bis zur beginnenden Fällung der complexen Säure versetzt war. Die Lösungen hatten für qualitative Versuche folgende Zusammensetzung:

1. 5 g Ferrocyanalkalium, 25 g Wasser, 25 g 20-procentige Salzsäure.

2. 20 g Ferricyanalkalium, 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 Kobaltcyanalkalium, 9 g Wasser, 9 g concentrirte Salzsäure, die Lösung wurde von dem abgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirt. Die Kobaltcyanwasserstoffsäure 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<sup>1)</sup> entdeckten und von Dollfus<sup>2)</sup> modifizirten Verfahren aus der mit Salzsäure versetzten Lösung des Ferrocyanalkaliums 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 Ferricyanwasserstoffsäurerereagens 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 Kobaltcyanwasserstoffreagens verhält sich ebenso und liefert farblose, flache Nadeln.

Drechsel<sup>3)</sup> 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 ölichen Substanzen als Lösungen, während sie nach den weiter unten angegebenen Thatsachen offenbar auch salzartige Verbindungen sind.

2. Diisoamyläther giebt mit dem Ferrocyanwasserstoffsäurerereagens keine Verbindung, wohl aber mit dem Ferricyanwasserstoff- und dem Kobaltcyanwasserstoff-Reagens, wenn man noch mehr starke Salzsäure zusetzt. Bei der Ferricyan-Verbindung waren keine Krystalle zu sehen, die Kobaltcyan-Verbindung krystallisiert in salmiähnlichen Gebilden. Letztere Substanz wurde analysirt. Zur Darstellung wurde reine Kobaltcyanwasserstoffsäure 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-

<sup>1)</sup> Schweigg. 26, 224.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 65, 224.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 1452 [1887].

säure hinzugefügt, bis derselbe beim Schütteln in eine Krystallmasse verwandelt war, ohne dass aber freie Kobaltcyanwasserstoffssäure 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<sub>2</sub>, 0.1582 g H<sub>2</sub>O. — 0.2102 g Sbst.: 39.7 ccm N (21°, 713 mm). — 0.2552 g Sbst.: 0.0947 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1954 g Sbst.: 14.1 ccm  $\frac{1}{10}\text{-n}.$ -Barytwasser.



Ber. C 46.60, H 7.04, N 20.39, Co 14.32, H<sub>3</sub>Co(CN)<sub>6</sub> 52.91.

Gef. » 46.02, » 7.11, » 20.23, » 14.13, » 52.54.

Die Verbindung wird von Wasser sofort zersetzt.

3. Anisol gibt mit dem Ferricyanwasserstoffreagens sechseitige Täfelchen, Phenetol Häute. Paraldehyd gibt mit Ferrocyanwasserstoffreagens grosse, rhombische Blätter, die sehr leicht zerstzlich sind.

## Klasse II. Aethylenoxyd und verwandte Substanzen.

1. Aethylenoxyd gibt 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<sup>1)</sup> hat krystallisierte Salze mit Chlor- und Brom-Wasserstoff beschrieben. Bemerkenswerth ist, dass er auch ein krystallisiertes 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 krystallisierte Phosphorsäure wurde mit einem Ueberschuss von Cineol in einer Reibschale verrieben. Die gebildete gelatinöse Masse verwandelt sich auf Zusatz von Ligroin 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

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 225, 297 [1884]; 246, 280 [1888].

Moleköl 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<sub>2</sub>, 0.2280 g H<sub>2</sub>O. — 0.4479 g Sbst.: 0.1814 g P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Mg<sub>2</sub>.

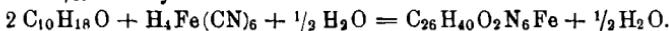


Ber. C 47.62, H 8.33, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 38.89.

Gef. » 49.73, » 8.66, » 35.76.

**Ferrocyanhydrat des Cineols.** Cineol verbindet sich sehr leicht schon mit einer wässrigen Lösung von Ferrocyanwasserstoff-säure. 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 Moleköl Ferrocyanwasserstoff, 2 Moleküle Cineol und 1/2 Moleköl Wasser stimmten. Bei längerem Verweilen im Vacuum würde dieser Rest Krystallwasser wahrscheinlich auch fortgegangen sein.

0.3159 g Sbst.: 0.6766 g CO<sub>2</sub>, 0.2212 g H<sub>2</sub>O. — 0.3046 g Sbst.: 45.2 ccm N (21°, 719 mm). — 0.4595 g Sbst.: 0.0703 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.2712 g Sbst.: 20.5 ccm 1/10-n.-Barytwasser.



Ber. C 58.54, H 7.69, N 15.76, Fe 10.51, H<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 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 Ferricyanwasserstoff-säure verbindet sich äusserst leicht mit dem Cineol. Zur Darstellung wurden 5 g Ferricyankalium in 15 g Wasser gelöst, 50 g 20-prozentige 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<sub>2</sub>O.

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<sub>2</sub>, 0.2017 g H<sub>2</sub>O. — 0.2641 g Sbst.: 36.7 ccm N (21°, 718 mm). — 0.3799 g Sbst.: 0.0533 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.3388 g Sbst.: 18.65 ccm 1/10-n.-Barytwasser.

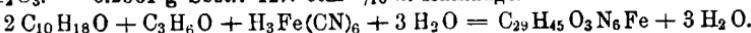


Ber. C 54.07, H 7.80, N 14.56, Fe 9.71, H<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 37.26.

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<sub>2</sub>, 0.2313 g H<sub>2</sub>O. — 0.3230 g Sbst.: 0.0411 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.2561 g Sbst.: 12.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge.



Ber. C 54.80, H 8.03, Fe 8.82, H<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 33.86.

Gef. » 54.36, » 8.13, » 8.91, » 35.54.

**Kobaltcyanhydrat des Cineols.** Das Kobaltcyanreagens giebt mit Leichtigkeit eine in farblosen Nadelchen krystallisirende Verbindung, welche sich zur Darstellung der reinen Kobaltcyanwasserstoffsäure 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) Secndäre Alkohole.

Borneol giebt mit allen drei Säuren Verbindungen, wenn man die Benzollösung mit dem Reagens schüttelt. Die Ferricyanverbindung krystallisiert in Nadeln.

Kobaltcyanhydrat 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 : Kobaltcyanwasserstoff = 1.81 : 1 gefunden wurde.

0.3164 g Sbst.: 0.6635 g CO<sub>2</sub>, 0.2086 g H<sub>2</sub>O. — 0.3307 g Sbst.: 52.6 ccm N (22°, 716 mm). — 0.2817 g Sbst.: 0.0863 g CoSO<sub>4</sub>.



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 gibt 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<sup>1)</sup>.

#### Klasse V. Ester.

Mit dem Ferricyanreagens und Salzsäure geben Verbindungen: Essigester flache Prismen, Benzoësäureäthylester orangefarbige Nadeln, Oxalsäureäthylester rhombische Täfelchen, Valeriansäureisoamylester undeutlich krystallinisches Pulver.

Ferrocyanreagens gibt 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 Ligroin gewaschen und getrocknet.

0.2805 g Sbst.: 0.4028 g CO<sub>2</sub>, 0.1043 g H<sub>2</sub>O. — 0.2474 g Sbst.: 0.0544 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Ber. C 39.78, H 3.87, Fe 15.47.

Gef. » 39.16, » 4.13, » 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.

Oenanthon gibt mit Ferrocyanreagens nichts, mit Ferricyanreagens ein krystallinisches Pulver.

Benzaldehyd gibt mit Ferrocyanreagens eine amorphe Verbindung, mit Ferricyanreagens orangefarbige Nadeln, die leicht missfarbig werden, mit Kobaltcyanreagens dünne Prismen.

**Kobaltcyanhydrat des Benzaldehyds.** Die Verbindung färbt sich beim Trocknen roth und gab bei der Analyse nur unscharfe Zahlen. Kobaltcyanwasserstoff: Benzaldehyd = 1 : 1.64.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 7, 184 [1874].

**Zimmtaldehyd** giebt mit **Ferrocyanwasserstoff** rhombische Täfelchen, mit **Ferricyanwasserstoff** ein Krystallpulver. Wenn man 10-prozentige Platinchloridchlorwasserstoffsäure mit **Zimmtaldehyd** versetzt und bei  $0^{\circ}$  mit gasförmiger Salzsäure sättigt, so erhält man ein Chloroplatinat des **Zimmtaldehydes**, welches in orangerothen Prismen krystallisiert. Die Verbindung wurde nicht analysirt, weil sie sehr leicht metallisches Platin abscheidet. Das von Dumas und Peligot<sup>1)</sup> 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 vermutlich 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 Nadelchen.

**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 Nadelchen.

<sup>1)</sup> 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 warniem Wasser, in welchem sie leicht löslich sind, in gut ausgebildeten langen Tafeln auskrystallisiren.

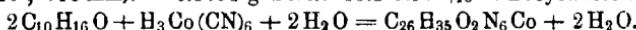
d) Dicyclische gesättigte Ketone.

Campher giebt nach Kekulé und Fleischer<sup>1)</sup> mit Jodwasserstoff ein krystallisirendes, durch Wasser leicht zersetzliches Salz von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O + HJ$ , mit Salpetersäure nach Kachler<sup>2)</sup> ein öliges Salz, welches ebenfalls leicht durch Wasser zersetzt wird. Letzterer legt denselben 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 Cobaltcyanwasserstoff Nadelchen.

Kobaltcyanhydrat 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 Nadelchen 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  $\frac{1}{10}\text{-}n$ .-Barytwasser.



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.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 6, 936 [1873]. Ann. d. Chem. 159, 283 [1871].

**Chloroplatinat des Benzalacetons.** Zur Darstellung wurden 6 g einer 30-prozentigen 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<sub>2</sub>. 0.0806 g H<sub>2</sub>O. — 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  $\frac{1}{10}\text{-n}$ -Barytwasser.



Ber. C 32.59, H 3.53, Cl 28.80, Pt 26.37, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 55.46.

Gef. • 32.18, » 3.92, » 28.66, » 26.46, » 55.12.

Dibenzalaceton gibt mit Salzsäure ein schon von Claisen und Ponder beschriebenes, rothes Chlorhydrat, welches von Wasser leicht zersetzt wird. Mit dem Ferricyanreagens gibt es, in Benzol gelöst, orangefarbene Häute, mit Phosphorwolframsäure und Salzsäure in Benzollösung ein zinnoberrothes, amorphes Pulver.

**Ketochlorid des Dibenzalacetons,**  
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ .

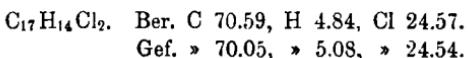
Da man bei den Ketonen annehmen könnte, dass bei der Bildung eines Salzes — z. B. des Chlorhydrates — eine chemische Bindung im Sinne der älteren Valenztheorie, also in diesem Falle eines Chlorhydrins, erfolgte, haben wir bei dem Dibenzalaceton Versuche zur Entscheidung dieser Frage angestellt.

Das salzaure 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 salzaure 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 salzauren Salz ausgeht.

5 g gepulvertes Dibenzalaceton wurden mit 25 g reinem Aether übergossen und bei 0° vollständig mit trockenem 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-prozentiger 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.

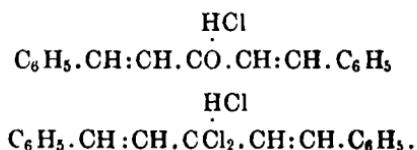
0.2180 g Sbst.: 0.5471 g CO<sub>2</sub>, 0.0974 g H<sub>2</sub>O. — 0.2265 g Sbst. (mit Kalk geeglüht): 0.2247 g AgCl.



Der Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 78°, die geschmolzene Substanz krystallisiert 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 krystallisiert aus dem Aether wieder aus. Dagegen reagiert 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 Umkrystallisieren aus Alkohol leicht rein erhalten wurde. Schmp. 112.5°.

Das Chlorid reagiert mit allen möglichen Substanzen sehr energisch, wir konnten aber keine krystallisierten 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:



Um weitere Schlüsse hieraus zu ziehen, fehlt es an experimentellem Material.

f) Ungesättigte monocyclische Ketone:

Carvenon giebt mit Ferrocyanreagens Häute, mit Ferricyanreagens Nadelchen.

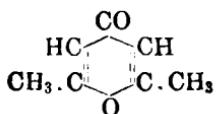
Inactives Dihydrocarvon giebt mit Ferrocyanreagens ein aus Stäbchen bestehendes Krystallpulver, mit Ferricyanreagens amorphe Häute.

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 krystallisiert beim Erkalten das phosphorwolframsäure 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 chinoide 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 salzaurem Dimethylpyron mit Ferrocyankalium versetzt. Es treten hier also die Erscheinungen einer doppelten Umsetzung auf. Fügt man eine Ferricyankaliumlösung zu einer concentrirten Lösung des salzauren Dimethylpyrons hinzu, so scheidet sich ein Krystallpulver aus, welches sich aus warmem Wasser umkrystallisieren lässt und sich in gelben, dicken Prismen und sechsseitigen Tafeln daraus abscheidet. Mit Kobaltcyanreagens wurden rhombische Täfelchen erhalten. Phosphorwolframsäure fällt aus der Lösung des Dimethylpyrons oder des salzauren Salzes ein fast unlösliches weisses Pulver, welches sich aus sehr verdünnten Lösungen in Nadelchen 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 krystallisierte. 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  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  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<sup>1)</sup> 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  $\text{Os}_2\text{N}_2\text{O}_5\text{K}_2$  aufgestellt. Gerhardt<sup>2)</sup> wies darauf hin, dass die Bildung der Osmiamate, bei der Einwirkung von Ammoniak auf alkalische Lösungen von Osmiumtetroxyd, die ohne Sauerstoffentwicklung 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)<sup>3)</sup> und der von Gerhardt entwickelten

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 41, 97.

<sup>2)</sup> Journ. de Pharmacie 5<sup>e</sup> série, 12, 304.

<sup>3)</sup> Fritzsche und Struve hatten die Zahl von Berzelius, 199.4, verwendet.