

Zum Schluss bemerken wir, dass das Resultat unserer Untersuchung keine Veranlassung giebt, an der Richtigkeit der jetzt geltenden Theorien über die Constitution der Rosanilinfarbstoffe zu zweifeln. Wir theilen die Ansicht, dass in denselben als Chromophor eine Chinonimidgruppe enthalten ist. Der intensive Charakter der Färbung wird aber erst durch die eben beschriebenen Thatsachen verständlich, da wohl anzunehmen ist, dass die färbenden Eigenschaften eines Chromophors bei der Verpflanzung auf einen an und für sich schon halochromen Boden in besonders üppiger Weise zu Tage treten müssen.

187. Adolf Baeyer und Victor Villiger:
Ueber die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs.

[Dritte ¹⁾ Mittheilung

aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. März 1902.)

Kapitel I.

Ueber die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs.

In den beiden ersten Mittheilungen über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs in organischen Verbindungen haben wir uns auch mit der Frage beschäftigt, ob man aus der Basicität des Sauerstoffs auf seine Vierwerthigkeit schliessen kann. Das Resultat unserer Betrachtungen ist ein zweifelhaftes geblieben, da es uns nicht gelungen war, einen Körper von dem Typus:

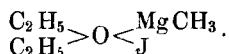


darzustellen, der drei Valenzen des Sauerstoffs mit Kohlenstoff verbunden enthält und der demnach für die Theorie des Oxoniums dieselbe Rolle spielen würde, wie das Tetramethylammoniumchlorid für die des Ammoniums. Bei weiterer Ueberlegung kamen wir nun auf den Gedanken, dass unser Misserfolg vielleicht dem Umstand zuzuschreiben sei, dass der Grad der Positivität der Gruppe $\text{O}(\text{CH}_3)_3$ nicht ausreicht, um eine Trennung des Jods vom Methyl zu bewirken und andererseits die Wiedervereinigung derselben zu verhindern. Die Sauerstoffverbindungen könnten sich dem Jodmethyl gegenüber bei gewöhnlicher Temperatur so verhalten, wie Trimethylamin gegenüber dem Jodmethyl bei der Zersetzungstemperatur des Tetramethylammoniumjodids. Es schien uns möglich die Aufgabe zu lösen, wenn man an Stelle des Methyls im Jodmethyl eine Gruppe setzt, welche einer-

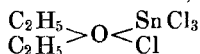
¹⁾ Die beiden ersten Mittheilungen: Diese Berichte 34, 2679, 3612 [1901].

seits mehr Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt als das Methyl, und andererseits sich leicht vom Jod trennt.

Man wird daher unter den Metallverbindungen nach einem geeigneten Repräsentanten dieser Körperklasse zu suchen haben, und in der That bietet sich ein solcher in Grignard's Aetherverbindung des Methylmagnesiumjodids dar. Grignard hat vor Kurzem in einer ausgezeichneten Arbeit gezeigt, dass man durch Einwirkung von Jodalkyl auf Magnesium organische Magnesiumverbindungen, die sich wie Zinkäthyl verhalten, ebenso leicht darstellen kann wie Natriumalkoholat. Er erhielt dabei eine Verbindung des Methylmagnesiumjodids mit Aether, welche Letzteren so fest gebunden enthält, dass tagelanges Erhitzen auf 150° im Vacuum nothwendig ist, um denselben vollständig zu entfernen. Die fünf Tage bei 10—12 mm Druck zuerst auf 50° , dann auf 80° erwärmte harzartige Masse zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung $\text{CH}_3.\text{Mg}.\text{J} + \frac{2}{3}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Da der Körper nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, steht nichts im Wege, ihm in unverändertem Zustande die Formel $\text{CH}_3.\text{Mg}.\text{J} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ beizulegen. Grignard hat dem Aether in seiner Verbindung die Rolle von Krystalläther zugeschrieben, die ausserordentliche Beständigkeit spricht aber vielmehr dafür, dass hier eine chemische Verbindung des vierwerthigen Sauerstoffs von folgender Formel vorliegt:

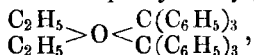


Diese Substanz entspricht ganz den additionellen Verbindungen des Aethers mit negativen Metallchloriden, z. B. mit Zinnchlorid:



und den Verbindungen tertiärer Basen mit Metallchloriden.

Die amphotere Natur des Sauerstoffs macht sich übrigens auch bei derartigen Additionen geltend, da in der von Gomborg entdeckten Verbindung des Aethers mit Triphenylmethyl,



der Sauerstoff mehr einen negativen Charakter zu tragen scheint.

Kapitel II.

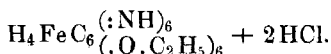
Salzartige Verbindungen des Ferrocyanwasserstoffs mit den einfachsten organischen Sauerstoffverbindungen.

Verhalten der Ferrocyanwasserstoffsäure zu Aethyl- und Methyl-Alkohol.

Nach einer schon im Jahre 1854 gemachten Beobachtung von H. L. Buff¹⁾ entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alko-

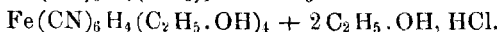
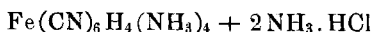
¹⁾ Ann. d. Chem. 91, 253 [1854].

holische Lösung von Ferrocyanwasserstoff eine schön krystallisirte Substanz von der Zusammensetzung $C_{13}H_{42}N_6O_6FeCl_2$. Während Buff dieselbe für eine additionelle Verbindung von Ferrocyanäthyl, Chloräthyl und Wasser hielt, betrachtete sie Freund¹⁾, der die analytischen Resultate Buff's bestätigte, als das salzsaure Salz eines Imidoäthers:



Er stützte sich dabei auf die Beobachtung, dass der Körper beim Aufbewahren neben Schwefelsäure und Aetzkali in einigen Tagen in reine Ferrocyanwasserstoffsäure verwandelt wird.

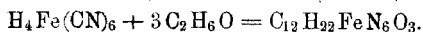
Die Annahme Freund's ist nicht sehr wahrscheinlich, da alle von Pinner untersuchten Imidoäther mit grösster Leichtigkeit in stickstofffreie Säureester übergehen und man demnach erwarten müsste, dass der Buff'sche Körper bei der Behandlung mit Säuren die Verbindung $H_4Fe(COOC_2H_5)_6$ geben würde, was selbstverständlich nicht der Fall ist. Dagegen erklärt sich sowohl die Zusammensetzung als auch der Zerfall der Substanz auf das einfachste, wenn man sie als ein Doppelsalz von Ferrocyanwasserstoff und Salzsäure als Säuren, mit Alkohol als Base betrachtet, da ein analoges Ammoniumsalz schon von Bunsen dargestellt worden ist:



Die Richtigkeit dieser Auffassung ergibt sich daraus, dass Ferrocyanwasserstoff mit Alkohol direct eine salzartige Verbindung giebt.

Eine Lösung von Ferrocyanwasserstoff in Alkohol wurde in einem Schälchen bei gewöhnlichem Druck über Chlorcalcium verdunstet gelassen (Schwefelsäure wirkt zu energisch). Es hinterblieb ein Oel, welches zu grossen, durchsichtigen Tafeln erstarrte, die auf ein Molekül Ferrocyanwasserstoff drei Moleküle Aethylalkohol enthalten.

0.2550 g Subst.: 0.3770 g CO_2 , 0.1486 g H_2O . — 0.2855 g Subst.: 0.0632 g Fe_2O_3 . — 0.2453 g Subst.: 50.9 ccm N (12°, 720 mm).



Ber. C 40.68, H 6.21, Fe 15.82, N 23.73.

Gef. » 40.32, » 6.47, » 15.50, » 23.37.

Die Krystalle sind sehr unbeständig und zerfallen an der Luft zu einem weissen Pulver. Hiernach ist es sehr wahrscheinlich, dass das zuerst gebildete Oel die normale Verbindung mit 4 Molekülen Alkohol darstellt, welche durch Verlust von Alkohol in ein saures Salz von grösserem Krystallisationsvermögen übergeht, da auch unter

¹⁾ Diese Berichte 21, 931 [1888].

den Verbindungen mit stickstoffhaltigen Basen die sauren Salze leichter krystallisiren als die neutralen.

Da die Ferrocyanwasserstoffsäure sich demnach dem Alkohol und dem Ammoniak gegenüber ganz gleich verhält, so besteht kein Bedenken, die Buff'sche Verbindung als eine Art von Doppelsalz von ferrocyanwasserstoffsauerm Alkohol und von salzsaurem Alkohol zu betrachten. Die Existenz einer Verbindung von der Zusammensetzung $C_2H_5.OH, HCl$ ist daher hierdurch ebenso gut bewiesen, wie die Existenz des Bleitetrachlorids durch die Darstellung der Doppelsalze desselben.

Was die Constitution der Verbindung betrifft, welche Freund durch Zusatz von Aether zu der alkoholischen Lösung der Buff'schen Substanz erhalten hat, und die an der Luft sehr schnell unter Hinterlassung von Ferrocyanwasserstoffsäure verwittert, so unterliegt es keinem Zweifel, dass sie entweder die Ferrocyanwasserstoffverbindung des Aethers oder eine gemischte Verbindung von Aether und Alkohol gewesen ist.

Freund hat ferner noch die dem Buff'schen Doppelsalz entsprechenden Verbindungen des Methyl-, Propyl- und Amyl-Alkohols dargestellt. Nach unseren Beobachtungen erhält man die Methylalkoholverbindung des Ferrocyanwasserstoffs in schönen, glänzenden, leicht verwitternden Nadeln, wenn man die concentrirte Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure in Methylalkohol über Chlorcalcium verdunsten lässt.

Im Anschluss hieran sei bemerkt, dass v. Than¹⁾ durch Behandlung einer alkoholischen Platincyanwasserstofflösung mit Chlorwasserstoff morgenrothe Krystalle erhalten hat, die er als Platincyanäthyl mit Krystallwasser betrachtete, während Freund²⁾ diese Verbindung als einen Imidoäther auffasst. Der v. Than'sche Körper ist offenbar nichts anderes als die salzartige Verbindung der Platincyanwasserstoffsäure mit Aethylalkohol, welche den gewöhnlichen Salzen dieser Säure entspricht:



Beim Ueberleiten von Ammoniak entsteht nach Freund glatt das Ammoniumsalz der Säure. Beim Stehen über Schwefelsäure entweicht der Alkohol nach v. Than grösstentheils, und es bleibt ein Gemenge der Säure mit der ursprünglichen Substanz zurück. Es ergibt sich hieraus, dass die Alkoholverbindung der Platincyanwasserstoffsäure beständiger ist, als die der Ferrocyanwasserstoffsäure, und dass es sich wahrscheinlich empfiehlt, erstere Säure anzuwenden, wenn es sich darum handelt, eine möglichst beständige, krystallisirende Verbindung eines sauerstoffhaltigen, organischen Körpers darzustellen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 107, 315 1858]. ²⁾ Diese Berichte 21, 937 [1888].

Dieselbe wird voraussichtlich in diesem Kapitel der Chemie ähnliche Dienste leisten, wie die Anwendung der Platinchloridchlorwasserstoffsäure bei der Untersuchung stickstoffhaltiger Basen.

Verhalten des Ferrocyanwasserstoffs gegen Aethyläther.

In der ersten Mittheilung über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs¹⁾ haben wir angegeben, dass die in gewöhnlicher Weise durch Füllen mit Aether erhaltene Ferrocyanwasserstoffsäure eine Verbindung dieser Säure mit Aether ist. K. C. Browning²⁾ hat die Priorität dieser Beobachtung reclamirt, aber ohne jede Berechtigung da dieselbe zuerst von Etard und Bémont³⁾ gemacht ist. Diese Autoren geben an, dass die frisch gefällte Ferrocyanwasserstoffsäure eine Verbindung mit 2 Mol. Aether ist, und dass trockne Ferrocyanwasserstoffsäure ebenfalls 2 Moleküle Aether aufnimmt. Browning hat lediglich Letzteres bestätigt. Wir haben selbstverständlich beim Niederschreiben der Abhandlung diese Veröffentlichungen nicht gekannt. Uebrigens sind die Angaben dieser Autoren nicht ganz correct. Trockne Ferrocyanwasserstoffsäure nimmt nach unseren Versuchen etwa 2.7 Mol. Aether auf, und der aus wässriger Lösung gefällte Niederschlag enthält noch Wasser. Dies geht daraus hervor, dass das anscheinend ganz trockne Pulver im Vacuum zu einem Brei zerfließt, der schliesslich unter Hinterlassung von reiner Ferrocyanwasserstoffsäure eintrocknet. Die Analyse derselben ergab:

Ber. Fe 25.93. Gef. Fe 25.84.

Wenn Hr. Browning ferner angiebt, er habe in seiner Abhandlung nicht besonders darauf hingewiesen, dass das Sauerstoffatom des Aethers in der Verbindung mit Ferrocyanwasserstoffsäure als vierwerthig fungirt, weil es durch die Arbeiten von Brühl, sowie von Collie und Tickle genügend festgestellt wäre, dass der Sauerstoff in derartigen Verbindungen vierwerthig sei, so beweist er damit nur, dass er die Tragweite seiner Beobachtung nicht erkannt hat.

Buff hat sein chlorhaltiges Doppelsalz in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Der so erhaltenen chlorfreien Substanz legte er die Formel $\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ bei. Dieselbe hinterlässt nach Freund (l. c.) beim Trocknen reine Ferrocyanwasserstoffsäure und ist demnach, den Analysen von Buff entsprechend, wahrscheinlich als eine Alkobol-Aether-Verbindung aufzufassen.

Diese Vermuthung gewinnt an Wahrscheinlichkeit dadurch, dass wir durch Fällung einer methylalkoholischen Lösung der Ferrocyan-

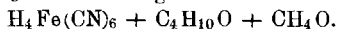
¹⁾ Diese Berichte 34, 2688 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 35, 93 [1902].

³⁾ Compt. rend. 99, 972 [1884].

wasserstoffsäure mit Aether eine Aether-Methylalkohol-Verbindung erhielten.

1 g Ferrocyanwasserstoff wurde in 5 g Methylalkohol gelöst und mit reinem Aether gefällt. Die ausgeschiedenen, schönen, rhombischen Blätter wurden unter Ausschluss der Feuchtigkeit mit Aether gewaschen und 12 Stunden über concentrirter Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse stimmte, wahrscheinlich wegen der leichten Zersetzlichkeit der Substanz, nicht genau auf eine bestimmte Formel, indessen lässt sich doch aus den Zahlen für Wasserstoff und Eisen mit Sicherheit schliessen, dass in der Verbindung neben Aether auch Methylalkohol vorhanden war, und zwar in dem Verhältniss 1 : 1 : 1.

0.2527 g Sbst.: 0.3897 g CO₂, 0.1310 g H₂O. — 0.2173 g Sbst.: 0.0536 g Fe₂O₃. — 0.1884 g Sbst.: 43.8 ccm N (9.5°, 715 mm).



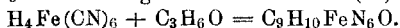
Ber. C 40.99, H 5.59, Fe 17.39, N 26.09.

Gef. » 42.06, » 5.76, » 17.27, » 26.28.

Verbindung der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Aceton.

Ferrocyanwasserstoff löst sich nicht in Aceton. Zur Darstellung einer Verbindung wurde Aceton zu einer methylalkoholischen Lösung der Säure hinzugefügt und das ausgeschiedene Oel so lange mit neuen Mengen Aceton verrieben, bis es in ein trocknes Pulver verwandelt war. Die Verbindung bestand aus Blättchen und wurde nach 12-stündigem Stehen über Schwefelsäure analysirt. Das Molekularverhältniss war 1 : 1.

0.2100 g Sbst.: 0.2985 g CO₂, 0.0686 g H₂O. — 0.2106 g Sbst.: 0.0609 g Fe₂O₃. — 0.2261 g Sbst.: 60.2 ccm N (7°, 725 mm).



Ber. C 39.42, H 3.65, Fe 20.44, N 30.66.

Gef. » 38.77, » 3.63, » 20.24, » 30.84.

Reindarstellung complexer Säuren.

In der ersten Mittheilung haben wir schon darauf hingewiesen, dass man die Bildung von Oxoniumsalzen nach Drechsel's Vorgang zweckmässig zur Isolirung complexer Säuren benutzen kann. Im Folgenden sollen noch einige nähere Angaben darüber gemacht werden.

Man stellt zunächst die Cineol-Verbindung durch Schütteln der mit Salzsäure in genügendem Maasse angesäuerten Lösung eines Salzes dar, wäscht dieselbe mit 20-procentiger Salzsäure zur Entfernung von Chlorkalium oder Chlornatrium, trocknet im Vacuum über Natronkalk, bis sich kein Chlor mehr nachweisen lässt, übergiesst die Verbindung mit Wasser und entfernt das abgeschiedene Cineol entweder durch Ausäthern oder, wenn dies nicht zulässig ist, durch Destillation im Vacuum bei 30—40°. Die wässrige Lösung der Säure wird dann im

Vacuum über Schwefelsäure bis zur Krystallisation eingetrocknet. So wurden Kobaltcyanwasserstoff, Nitroprussidwasserstoff und Platincyano-
wasserstoff dargestellt.

Kapitel III.

Verbindungen von Phenolen mit sauerstoffhaltigen organischen Substanzen.

Starke und schwache, stickstoffhaltige Basen verbinden sich mit Phenolen zu meistens gut charakterisirten Verbindungen. Dieselbe Eigenschaft zeigen die sauerstoffhaltigen Substanzen. Da man den Phenolverbindungen der Basen bisher im Allgemeinen wenig Aufmerksamkeit geschenkt hat, wollen wir zunächst einige bekannte Beispiele anführen und noch eigene Beobachtungen hinzufügen.

Aus Beilstein's Handbuch haben wir folgende Beispiele zusammengestellt:

	Phenol	β -Naphthol	<i>o</i> -Kresol	Resorcin	Brenzcatechin	Hydrochinon	Pyrogallol	Phloroglucin
Ammoniak	—	—	—	1:1	—	—	1:1	—
Hydrazin	—	—	—	—	—	1:1	—	—
Diäthylendiamin	1:1	—	—	—	—	1:1	—	—
Hexamethylentetramin	1:3	—	—	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1
Harnstoff	1:2	—	—	—	—	—	—	—
Anilin	1:1	1:1	—	—	—	2:1	2:1	—
<i>p</i> -Toluidin	1:1	1:1	—	—	—	2:1	—	—
α -Naphthylamin	1:1	—	—	—	—	—	—	—
Antipyrin ¹⁾	—	—	1:1	1:1	2:1	2:1	1:1	1:1

In dieser Tabelle bedeutet die erste Zahl die Anzahl der Moleküle der Base, die zweite die des Phenols. Es ergibt sich aus der Betrachtung derselben, dass sich alle Verbindungen ihrer Zusammensetzung nach als Ammoniumsalze formuliren lassen. Als einzige Ausnahme von dieser Regel könnten im ersten Augenblick die Verbindungen des Hexamethylentetramins erscheinen. Bedenkt man aber, dass diese Base nach Moschatos und Tollens²⁾ ein Dinitrat liefert, während sie sich im Allgemeinen als eine einsäurige Base verhält, so hat es kein Bedenken anzunehmen, dass sie sich auch mit 2 Molekülen Brenzcatechin und Pyrogallol vereinigen kann. Was die Verbindung mit 3 Molekülen Phenol betrifft, so kann das Zustandekommen derselben dadurch erklärt werden, dass gerade schwache

¹⁾ Die Verbindungen der Salicylsäure mit Antipyrin und ähnlichen Substanzen gehören wahrscheinlich auch in diese Klasse.

²⁾ Ann. d. Chem. 272, 271 [1893].

Basen am meisten Neigung zeigen, sich mit Phenolen zu vereinigen, und dass die Base daher dem Phenol gegenüber als dreisäurig auftritt. Aber selbst wenn man eines von den Phenolmolekülen als Krystallphenol absondern wollte, wird es doch wahrscheinlich bleiben, dass die Verbindungen der Phenole mit den Basen in fester Form als Ammoniumsalze aufzufassen sind.

Den angeführten Beispielen fügen wir noch einige neue hinzu, welche ebenfalls die Regel bestätigen. Wir wählten als Basen Pyridin und Chinolin, weil dieselben auch in anderer Hinsicht viele Aehnlichkeit mit den Sauerstoffbasen zeigen.

Verbindung von Pyridin mit Hydrochinon. Man erhält diese Verbindung in langen Blättern, wenn man eine heisse Lösung von Hydrochinon in überschüssigem Pyridin langsam erkalten lässt. Zur Befreiung von anhaftender Base wurden die Krystalle auf Thon abgesaugt und im Vacuum über Chlorcalcium und Paraffin getrocknet. Die Analyse ergab das Molekular-Verhältniss 1:1.

0.4965 g Sbst.: 32.5 ccm N (11.5°, 724 mm).

$C_6H_6O_2 + C_5H_5N = C_{11}H_{11}NO_2$. Ber. N 7.41. Gef. N 7.43.

Die Verbindung schmilzt bei 81–83°, in heissem Wasser löst sie sich leicht auf und kommt beim Abkühlen als Oel heraus, welches alsbald in Nadeln erstarrt. Ebenso ist sie in Alkohol und Aether leicht löslich; bei der Behandlung mit Chloroform oder Benzol werden die Krystalle matt, offenbar in Folge von Zersetzung in Pyridin und Hydrochinon.

Verbindung von Chinolin mit Hydrochinon. Dieselbe wurde durch Krystallisation von Hydrochinon aus überschüssigem, heissem Chinolin dargestellt und wie die vorhergehende behandelt. Die Analyse zeigte, dass die Substanz auf 1 Molekül Hydrochinon 2 Moleküle Chinolin enthält.

0.5515 g Sbst.: 36.6 ccm N (11°, 722 mm).

$C_6H_6O_2 + 2C_9H_7N = C_{24}H_{20}N_2O_2$. Ber. N 7.61. Gef. N 7.53.

Der Körper krystallisirt in flachen Prismen vom Schmp. 98–99°; von Chloroform und Benzol wird er leicht in seine Bestandtheile zerlegt, aus Alkohol kann er umkrystallisirt werden.

Verbindung von Chinolin mit Pyrogallol. Darstellung und Reinigung geschah wie bei den vorhergehenden Substanzen.

Die Analyse ergab das Verhältniss: 1 Pyrogallol: 3 Chinolin.

0.6481 g Sbst.: 47.4 ccm N (11.5°, 724 mm).

$C_6H_6O_3 + 3C_9H_7N = C_{33}H_{27}N_3O_3$. Ber. N 8.19. Gef. N 8.30.

Die Verbindung bildet flache Prismen und schmilzt bei 56–57°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform; beim Uebergiessen mit wenig Benzol werden die Krystalle in Folge von Zersetzung matt.

Verbindungen der Phenole mit sauerstoffhaltigen Substanzen.

Von derartigen Verbindungen haben wir in der Literatur nur eine Verbindung von Aceton mit Hydrochinon im Verhältniss 1:1 und eine Reihe von Campherverbindungen aufgefunden, deren Zusammensetzung uns nicht mit Sicherheit festgestellt erscheint, da sie zum grossen Theil nur in Form von Oelen erhalten worden sind.

Wir haben nun gefunden, dass sich gerade diejenigen sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche besondere Neigung zeigen, sich mit Säuren zu verbinden, auch leicht Phenole addiren und zwar in einem Verhältniss, welches den Phenolaten der Basen entspricht.

In der folgenden Tabelle sind diese Verhältnisse zusammengestellt, die erste Zahl bedeutet die Anzahl der Moleküle der sauerstoffhaltigen Substanz, die zweite diejenige der Phenolmoleküle.

	Resorcin	Hydrochinon	Pyrogallol
Cineol	2:1	—	1:1
Oxalester	—	1:1	—
Zimmtaldehyd . . .	—	2:1	—
Dimethylpyron . . .	—	1:1	—
Amylenhydrat . . .	—	1:1	—
Trimethylcarbinol . .	—	1:1	—
Campher ¹⁾	1:1 und 2:1	—	—

Verbindung von Cineol mit Resorcin. Trocken und gut krystallisirt erhält man die Verbindung beim Umkrystallisiren von 1 Theil Resorcin aus 10 Theilen Cineol. Nach dem Absaugen auf Thon wurde die Substanz zur Entfernung von anhaftendem Cineol im Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet. Die Analyse der noch unverwitterten Verbindung führte zu dem Verhältniss: 2 Cineol:1 Resorcin.

0.2625 g Sbst.: 0.7142 g CO₂, 0.2363 g H₂O.

C₆H₆O₂ + 2 C₁₀H₁₈O = C₂₆H₄₂O₄. Ber. C 74.64, H 10.05.

Gef. » 74.20, » 10.00.

Der Körper krystallisirt in langen, glänzenden, rhombischen Blättern, die unscharf bei 80—85° schmelzen und sich leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln auflösen. In Wasser ist er schwer löslich, schmilzt auf siedendem Wasser und krystallisirt beim Abkühlen wieder. Bei längerem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure werden die Krystalle matt und zerfallen schliesslich zu einem Pulver von reinem Resorcin.

¹⁾ Léger, Bull. soc. chim. [3] 4, 725 [1890].

Verbindung von Cineol mit Pyrogallol wurde dargestellt durch Auflösen von 2 g Pyrogallol in 10 g trockenem, heissem Cineol. Beim Erkalten der Lösung kommt die Substanz in flächenreichen Prismen heraus, welche durch Absaugen auf Thon und 8-tägiges Trocknen im Vacuum über Paraffin gereinigt wurden. Die Analyse ergab etwas mehr als 1 Molekül Cineol auf 1 Molekül Pyrogallol; offenbar war etwas von einer cineolreicheren Verbindung beigemischt.

0.3562 g Sbst.: 0.9041 g CO₂, 0.2875 g H₂O.

C₆H₆O₃ + C₁₀H₁₈O = C₁₆H₂₄O₄. Ber. C 68.57, H 8.57.

Gef. » 69.22, » 8.97.

Die Verbindung hat keinen scharfen Schmelzpunkt; sie löst sich in Alkohol und Aether leicht auf, von Benzol und Chloroform wird sie unter Hinterlassung von Pyrogallol zerlegt.

Verbindung von Oxalester mit Hydrochinon wurde analog der vorhergehenden Verbindung aus 10 g Oxalsäureäthylester und 1 g Hydrochinon dargestellt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Verbrennung zeigte, dass gleiche Moleküle sich verbunden hatten.

0.2808 g Sbst.: 0.5725 g CO₂, 0.1573 g H₂O.

C₆H₈O₂ + C₆H₁₀O₄ = C₁₂H₁₆O₆. Ber. C 56.25, H 6.25.

Gef. » 55.60, » 6.22.

Grosse Blätter ohne scharfen Schmelzpunkt. Das Verhalten gegen Lösungsmittel gleicht vollständig dem der vorhergehenden Verbindung. Bei längerem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure verwittern die Krystalle unter Verlust von Oxalester.

Verbindung von Zimmtaldehyd und Hydrochinon. Aus 1 Theil Hydrochinon und 5 Theilen Zimmtaldehyd dargestellt, bildet die Verbindung schwach gelbliche, spiessige Krystalle, welche bei 53—55° schmelzen. Zur Analyse wurden dieselben durch Waschen mit Ligroin von überschüssigem Aldehyd befreit und im Vacuum getrocknet. Das Molekularverhältniss ist: 2 Zimmtaldehyd : 1 Hydrochinon.

0.2627 g Sbst.: 0.7411 g CO₂, 0.1396 g H₂O.

C₆H₆O₂ + 2 C₉H₈O = C₂₄H₂₂O₄. Ber. C 77.01, H 5.88.

Gef. » 76.94, » 5.90.

Gegen Lösungsmittel verhält sich die Substanz den vorhergehenden analog.

Verbindung von Dimethylpyron und Hydrochinon.

Löst man 1 g Hydrochinon und 3 g Dimethylpyron in 5 ccm warmem Wasser, so krystallisirt beim Erkalten die Verbindung in Prismen heraus. Die Reinigung erfolgt durch zweimaliges Umkrystallisiren aus wenig warmem Wasser und längeres Trocknen über Schwefelsäure. Die Substanz verwittert hierbei unter Krystallwasserverlust.

Nach 6 Tagen ergab die Analyse die Zusammensetzung: 1 Dimethylpyron: 1 Hydrochinon.

0.2559 g Sbst.: 0.6249 g CO₂, 0.1399 g H₂O.

$C_6H_6O_2 + C_7H_8O_2 = C_{13}H_{14}O_4$. Ber. C 66.67, H 5.98.

Gef. » 66.60, » 6.07.

Der Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz liegt bei 107—109°; in Wasser und in Alkohol ist sie leicht löslich, schwerer in Aether und Benzol, durch Chloroform wird sie momentan unter Zurücklassung von Hydrochinon zerlegt.

Amylenhydrat und Hydrochinon verbinden sich zu einer aus flachen Nadeln bestehenden Krystallmasse, welche auf Thon abgesaugt und über Chlorcalcium bei Luftdruck getrocknet wurde. Die Krystalle verwittern hierbei, indem sie einen Theil des Amylenhydrats verlieren.

Nach 5 Tagen wurde das Molekularverhältniss 1:1 gefunden.

0.2316 g Sbst.: 0.5613 g CO₂, 0.1885 g H₂O.

$C_6H_6O_2 + C_5H_{12}O = C_{11}H_{18}O_3$. Ber. C 66.67, H 9.09.

Gef. » 66.10, » 9.04.

Die Verbindung ist ziemlich unbeständig; sie sintert im Schmelzpunktröhrchen zwischen 90—100° zusammen; bei höherer Temperatur destillirt Amylenhydrat ab, und es bleibt reines Hydrochinon zurück. Die Verbindung aus Trimethylcarbinol und Hydrochinon gleicht vollständig der vorhergehenden. Das Molekularverhältniss wurde nach 8-tägigem Liegen der Substanz über Chlorcalcium bei Luftdruck zu 1:1 gefunden.

0.2807 g Sbst.: 0.6685 g CO₂, 0.2186 g H₂O.

$C_6H_6O_2 + C_4H_{10}O = C_{10}H_{16}O_3$. Ber. C 65.22, H 8.70.

Gef. » 64.95, » 8.65.

Kapitel IV.

Verbindungen von Oxalsäure mit sauerstoffhaltigen Substanzen.

Die Oxalsäure besitzt, wie schon Collie und Tickle beim Dimethylpyron gefunden haben, in hervorragendem Maasse die Eigenschaft, gut krystallisirende Oxoniumsalze zu liefern. Wir haben noch einige derartige Verbindungen dargestellt.

Oxalsaurer Zimmtaldehyd wird erhalten durch Auflösen von wasserfreier Oxalsäure in überschüssigem Zimmtaldehyd bei ca. 50°, Filtriren der Lösung durch Glaswolle und Krystallisiren lassen. Man erhält die Substanz so in rundlichen, tetraëderähnlichen Krystallen vom Schmp. 60—62°, welche auf Thon abgesaugt und über Natronkalk und Paraffin getrocknet wurden. Die Analyse zeigte, dass 1 Mol. Oxalsäure sich mit 2 Molekülen Zimmtaldehyd verbunden hatte.

0.2914 g Sbst.: 0.7214 g CO₂, 0.1319 g H₂O. — 0.2009 g Sbst.: 10.95 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge.

$C_2H_2O_4 + 2 C_9H_8O = C_{20}H_{18}O_6$. Ber. C 67.80, H 5.08, Oxalsäure 25.42.
Gef. » 67.52, » 5.03, » 24.53.

Die Verbindung wird von Wasser augenblicklich unter Abscheidung von Zimmtaldehyd zersetzt, beim Behandeln mit Chloroform oder Benzol bleibt reine Oxalsäure zurück.

Oxalsaures Cineol wurde dargestellt durch Auflösen von wasserfreier Oxalsäure in überschüssigem Cineol bei 50°. In der Kälte erstarrt die Flüssigkeit zu einer opalisirenden Masse, die aus salmiakähnlichen Krystallen besteht. Durch Absaugen auf Thon und 24-stündiges Trocknen im Exsiccator über Natronkalk und Paraffin wurde das überschüssige Cineol entfernt. Die Analyse ergab das Molekularverhältniss 2 Cineol : 1 Oxalsäure.

0.2561 g Sbst.: 0.6153 g CO₂, 0.2182 g H₂O. — 0.1897 g Sbst.: 9.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge.

$C_2H_2O_4 + 2 C_{10}H_{18}O = C_{22}H_{38}O_6$. Ber. C 66.33, H 9.55, Oxalsäure 22.61.
Gef. » 65.52, » 9.47, » 22.77.

Die Verbindung ist sehr labil; sie zersetzt sich schon gegen 50° in ihre Bestandtheile; im Vacuum über Schwefelsäure verliert sie in wenigen Tagen das gesammte Cineol. Gegen Lösungsmittel zeigt sie das gleiche Verhalten wie oxalsaurer Zimmtaldehyd.

Zum Schluss bemerken wir, dass die Phosphorsäure- und Arsensäure-Verbindungen, welche Klages¹⁾ und Raikow²⁾ beschrieben haben, ihrem ganzem Verhalten nach auch in die Klasse der Oxoniumsalze gehören.

188. G. Kraemer und A. Spilker: Das Algenwachs und sein Zusammenhang mit dem Erdöl.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. G. Kraemer.)

Die aus Anlass unserer Studien über das Wachs gewisser Moore, insbesondere des Ludwigshofer Seeschlicks³⁾, geäußerten Ansichten über die Entstehungsgeschichte des Erdöls sind nicht unangefochten geblieben und zumal von Professor Engler⁴⁾ lebhaft bekämpft worden. Gegenüber einer mit Recht auf dem Petroleumgebiete so hochgeschätzten Autorität schien es uns angezeigt, bevor wir auf die Einwände antworteten, zunächst noch die Lücken unserer Arbeit

¹⁾ Diese Berichte 31, 1298 [1898]; 32, 1549 [1899].

²⁾ Chem. Zeit. 1900, 367; 1901, 1134.

³⁾ Diese Berichte 32, 2940 [1899]. ⁴⁾ Diese Berichte 33, 7 [1900].